

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275434

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

---

(51)Int.CI. G02B 5/30  
C08K 5/00  
C08L 1/00  
G02F 1/13363  
// C07D213/16  
C07D213/68  
C07D233/90  
C07D319/14  
C07D323/00

---

(21)Application number : 11-081891

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1999

(72)Inventor : MATSUOKA MITSUYUKI

KAWADA KEN

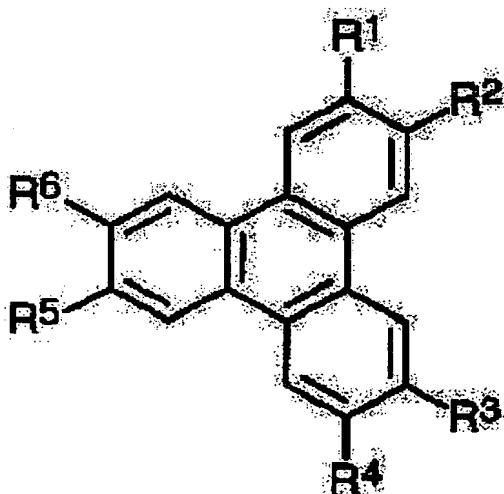
MURAYAMA MASAHIKO

---

(54) RETARDATION RAISING AGENT FOR LOWER FATTY ACID ESTER FILM OF CELLULOSE, OPTICAL COMPENSATING SHEET, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical compensating sheet using lower fatty acid ester film of cellulose high in retardation value, by using a compound having a triphenylene ring as a retardation-raising agent for lower fatty acid ester film of cellulose.



SOLUTION: A compound having a triphenylene ring has a function for raising retardation of a lower fatty acid ester film of cellulose. When 0.01 to 20 pts.wt. compound having the triphenylene ring is added to 100 pts.wt. lower fatty acid ester of cellulose, the lower fatty acid ester film of cellulose with 70-400 nm retardation value in the thickness direction at 550 nm wavelength is provided. The compound having the triphenylene ring is preferably a compound represented by the formula. In the formula, R1-R6 are each independently a hydrogen atom, halogen atom, nitro, sulfo, aliphatic group, aromatic group, or heterocyclic group.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of the cellulose which consists of a compound which has a triphenylene ring.

**[Claim 2]** The optical compensation sheet with which the retardation value (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] consists of a lower-fatty-acid ester film of the cellulose which are 70 thru/or 400nm.

**[Claim 3]** The optical compensation sheet with which the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule is prepared on the lower-fatty-acid ester film of the cellulose whose retardation values (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] are 70 thru/or 400nm.

**[Claim 4]** The optical compensation sheet according to claim 2 or 3 whose lower-fatty-acid ester of a cellulose is cellulose acetate.

**[Claim 5]** The optical compensation sheet according to claim 2 or 3 with which the lower-fatty-acid ester film of a cellulose has 40 thru/or the thickness of 120 micrometers.

**[Claim 6]** The liquid crystal cell which comes to support liquid crystal between two electrode substrates, the polarizing element of two sheets arranged at the both sides, And are the liquid crystal display which has arranged the optical compensation sheet of at least one sheet between this liquid crystal cell and this polarizing element, and an optical compensation sheet receives the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose. The liquid crystal display characterized by the retardation value (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] consisting of a lower-fatty-acid ester film of the cellulose which are 70 thru/or 400nm.

**[Claim 7]** The liquid crystal display according to claim 6 with which the optical anisotropy layer which contains a discotheque liquid crystallinity molecule in the liquid crystal cell side of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose is prepared.

**[Claim 8]** The liquid crystal display according to claim 6 whose liquid crystal cell is a liquid crystal cell in VA mode, OCB mode, or HAN mode.

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of a cellulose, and the optical compensation sheet and liquid crystal display which used it.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The lower-fatty-acid ester film, especially cellulose acetate film of a cellulose are used for various kinds of photograph ingredients and optical materials from the toughness and fire retardancy. A cellulose ester film is the base material of a typical photosensitive material. Moreover, the cellulose ester film is used also for the liquid crystal display. As compared with other polymer films, there is the description [ that the optical isotropy is high (a retardation value is low) ] in a cellulose ester film. Therefore, usually a cellulose ester film is used for the protection film and color filter of the component of the liquid crystal display with which the optical isotropy is demanded, for example, a polarizing element. On the contrary, a retardation value with another, expensive optical compensation sheet (phase contrast film) which is the component of a liquid crystal display is required. Therefore, usually a synthetic polymer film with a retardation value high as an optical compensation sheet like a polycarbonate film or a polysulfone film is used. The optical compensation sheet which prepared the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule on the transparence base material apart from the optical compensation sheet which consists of a synthetic polymer film is also proposed (each official report

publication of JP,3-9325,A, 6-148429, 8-50206, and 9-26572). The optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule attains the high retardation value required of an optical compensation sheet. On the other hand, since the high optical isotropy (low retardation value) is required, the cellulose ester film is ordinarily used for the transparency base material.

[0003] The optical compensation sheet using the conventional discotheque liquid crystallinity molecule is designed so that optical compensation of the liquid crystal cell in TN (Twisted Nematic) mode for TFT may mainly be carried out. The problem (optical compensation cannot be carried out) which cannot be coped with even if it uses such an optical compensation sheet for the liquid crystal cell in VA (Vertically Aligned) mode, OCB (Optically Compensatory Bend) mode, or HAN (Hybrid Aligned Nematic) mode arises. Then, the base material of an optical compensation sheet is also made into optical anisotropy, and the thing (optical compensation is carried out) corresponding to the liquid crystal cell in VA mode, OCB mode, or HAN mode can be considered in harmony with the optical anisotropy of the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule. The synthetic polymer film with a high retardation value like a polycarbonate film or a polysulfone film can be used as an optical anisotropy base material. However, such a synthetic polymer film has a poor function (physical properties and compatibility with a spreading layer) as a base material. Therefore, it is made desirable to use the layered product which stuck the cellulose ester film excellent (however, a retardation value is low) in the function as a base material and the synthetic polymer film with a high retardation value as an optical anisotropy base material. In a technical field of an optical material like an optical compensation sheet as mentioned above, it is a general principle to use a synthetic polymer film, when optical anisotropy (high retardation value) is required, and to use a cellulose ester film, when the optical isotropy (low retardation value) is required.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person examined reversing the conventional general principle and using a cellulose ester film for the application as which optical anisotropy (high retardation value) is required. The cellulose ester film is excellent in the function as a base material as compared with the synthetic polymer film. If a cellulose ester film with high (it has a high retardation value) optical anisotropy is obtained, a cellulose ester film can be used also in the application of the optical compensation sheet with which optical anisotropy is demanded. However, it was supposed that it was the cellulose ester film the cellulose ester film with a low retardation value excelled [ film ] in the Prior art. Therefore, even if the means which makes the retardation value of a cellulose ester film low was examined by the detail, the means which makes a retardation value high was hardly examined.

[0005] Then, this invention person conducted research and investigation about the compound (retardation rise agent) which has the function to raise the retardation of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose. The purpose of this invention is offering the retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of a cellulose. Moreover, the purpose of this invention is also offering the optical compensation sheet using the lower-fatty-acid ester film of a cellulose with a high retardation value. Furthermore, the purpose of this invention is also offering the liquid crystal display which used the cellulose ester film excellent in the property as a base material as an optical compensation sheet.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention was attained by the retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of the cellulose of following (1), the optical compensation sheet of following the (2) - (5), and the liquid crystal display of following the (6) - (8).

(1) The retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of the cellulose which consists of a compound which has a triphenylene ring.

[0007] (2) The optical compensation sheet with which the retardation value (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] consists of a lower-fatty-acid ester film of the cellulose which are 70 thru/or 400nm.

(3) The optical compensation sheet with which the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule is prepared on the lower-fatty-acid ester film of the cellulose whose retardation values (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] are 70 thru/or 400nm.

(4) (2) whose lower-fatty-acid ester of a cellulose is cellulose acetate, or an optical compensation sheet given in (3).

(5) (2) in which the lower-fatty-acid ester film of a cellulose has 40 thru/or the thickness of 120 micrometers, or an optical compensation sheet given in (3).

[0008] (6) The liquid crystal cell which comes to support liquid crystal between two electrode substrates, the polarizing element of two sheets arranged at the both sides, And are the liquid crystal display which has arranged the optical compensation sheet of at least one sheet between this liquid crystal cell and this polarizing element, and an optical compensation sheet receives the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose. The liquid crystal display characterized by the retardation value (Rth550) of the thickness direction [ in / for the compound which has a triphenylene ring / 0.01 thru/or 20 weight sections implication, and the wavelength of 550nm ] consisting of a lower-fatty-acid ester film of the cellulose which are 70 thru/or 400nm.

(7) The liquid crystal display according to claim 6 with which the optical anisotropy layer which contains a discotheque liquid crystallinity molecule in the liquid crystal cell side of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose is prepared.

(8) The liquid crystal display according to claim 6 whose liquid crystal cell is a liquid crystal cell in VA mode, OCB mode, or HAN mode.

[0009]

[Effect of the Invention] By research of this invention person, it became clear that the compound which has a triphenylene ring had the function to raise the retardation of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose. The lower-fatty-acid ester film of the cellulose 0.01 thru/or whose retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm if 20 weight sections addition is carried out are 70 thru/or 400nm is obtained to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose in the compound which has a triphenylene ring. The cellulose ester film which has such a high retardation value can be used for a liquid crystal display as an optical compensation sheet as it is. Moreover, in the optical compensation sheet with which the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule is prepared on the base material, the cellulose ester film which has a high retardation value can also be used as a base material. The cellulose ester film which has a high retardation value can be used as a base material, and the optical compensation sheet which prepared the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule on it can be especially used for the liquid crystal display of VA (Vertically Aligned) mold, an OCB (Optically Compensatory Bend) mold, or a HAN (Hybrid Aligned Nematic) mold advantageously.

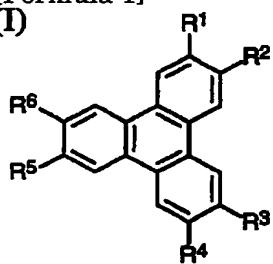
[0010]

[Embodiment of the Invention] In [retardation rise agent] this invention, the compound which has a triphenylene ring is used as a retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of a cellulose. In this specification with "the retardation rise agent for lower-fatty-acid ester films of a cellulose" When it is used in the amount of the range which does not produce the problem by abundant addition like bleed out, the retardation of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose The compound which has the function to raise (retardation value =Rth550 of the thickness direction [ in / specifically / the wavelength of 550nm ]) the more than (usually twice thru/or 10 times) twice in additive-free is meant. Generally the amounts of the range where a retardation fully goes up and does not produce the problem by abundant addition are 0.01 thru/or 20 weight sections to the lower-fatty-acid ester 100 weight section of a cellulose. Generally the retardation values of the thickness direction in the wavelength of 550nm of the lower-fatty-acid ester film of a cellulose acquired by use of a retardation rise agent are 70 thru/or 400nm. As for the compound which has a triphenylene ring, it is desirable that it is the compound expressed with the following type (I).

[0011]

[Formula 1]

(I)



[0012] the inside of a formula, R1, R2, R3, R4, and R5 And R6 Independently, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, nitroglycerine, sulfo, an aliphatic series radical, An aromatic series radical, a heterocycle radical, -O-R11, -S-R12, -CO-R13, -O-CO-R14, -CO-O-R15, -O-CO-O-R16, -NR 17R18, -CO-NR 19R20, -NR21-CO-R22, -O-CO-NR 23R24, -SiR 25R26R27, - It is O-SiR 28R29R30, -S-CO-R31, -O-SO2-R32, -SO-R33, -NR34-CO-O-R35, -SO2-R36, or -NR37-CO-NR 38R39. R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19, R20, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R30, R31, R32, R33, R34, R35,

R36, R37, R38, and R39 Independently, it is a hydrogen atom, an aliphatic series radical, an aromatic series radical, or a heterocycle radical, and is; and R1, respectively. R2 and R3 R4 Or R5 R6 It may join together mutually and a ring may be formed. R1, R2, R3, R4, and R5 And R6 - It is desirable that they are O-R11, -S-R12, -O-CO-R14, -O-CO-O-R16, -NR 17R18, -NR21-CO-R22, or -O-CO-NR 23R24. - It is more desirable that they are O-R11, -S-R12, -O-CO-R14, -O-CO-O-R16, or -O-CO-NR 23R24, it is still more desirable that they are -O-R11 or -O-CO-R14, and it is most desirable that it is -O-CO-R14. R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19, R20, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R30, R31, R32, R33, R34, R35, R36, R37, R38, and R39 It is desirable that they are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, or an aromatic series radical. - As for 14 O-CO-RR14, it is most desirable that it is an aromatic series radical. It sets at a ceremony (I) and is R1, R2, R3, R4, and R5. And R6 It is desirable that it is the same radical.

[0013] In this specification, an aliphatic series radical means an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a permutation alkyl group, a permutation alkenyl radical, and a permutation alkynyl group. An alkyl group may be annular (cycloalkyl radical). Moreover, the alkyl group may have branching. It is desirable that it is 1 thru/or 30, as for the carbon atomic number of an alkyl group, it is still more desirable that it is 1 thru/or 20, and it is most desirable that it is 1 thru/or 10. Methyl, ethyl, i-propyl, butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, t-pentyl, hexyl, octyl, t-octyl, dodecyl, and tetra-KOSHIRU are contained in the example of an alkyl group. An alkenyl radical may be annular (cyclo alkenyl radical). Moreover, the alkenyl radical may have branching. The alkenyl radical may have two or more double bonds. It is desirable that it is 2 thru/or 30, as for the carbon atomic number of an alkenyl radical, it is still more desirable that it is 2 thru/or 20, and it is most desirable that it is 2 thru/or 10. Vinyl, an allyl compound, and 3-heptenyl are contained in the example of an alkenyl radical. An alkynyl group may be annular (cycloalkynyl radical). Moreover, the alkynyl group may have branching. The alkynyl group may have two or more triple bonds. It is desirable that it is 2 thru/or 30, as for the carbon atomic number of an alkynyl group, it is still more desirable that it is 2 thru/or 20, and it is most desirable that it is 2 thru/or 10. Ethynyl, 2-propynyl, 1-cutting-pliers nil and 2, and 4-OKUTA G nil is contained in the example of an alkynyl group.

[0014] For the example of the substituent of a permutation alkyl group, a permutation alkenyl radical, and a permutation alkynyl group A halogen atom, nitroglycerine, sulfo, an aromatic series radical, a heterocycle radical, - O-R41, -S-R42, -CO-R43, -O-CO-R44, -CO-O-R45, -O-CO-O-R46, -NR 47R48, -CO-NR 49R50, -NR51-CO-R52, -O-CO-NR 53R54, -SiR 55R56R57R58 And -O-SiR 59R60R61R62 is contained. R41, R42, R43, R44, R45, R46, R47, R48, R49, R50, R51, R52, R53, R54, R55, R56, R57, R58, R59, R60, R61, and R62 are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, an aromatic series radical, or a heterocycle radical independently, respectively. The alkyl part of a permutation alkyl group is the same as that of the above-mentioned alkyl group. Benzyl, phenethyl, 2-methoxy ethyl, ethoxy methyl, 2-(2-methoxyethoxy) ethyl, 2-hydroxyethyl, hydroxymethyl, 2-carboxy ethyl, carboxymethyl, ethoxy carbonylmethyl, 4-acryloyloxy butyl, TORIKURORO methyl, and perfluoro pentyl are contained in the example of a permutation alkyl group. The alkenyl part of a permutation alkenyl radical is the same as that of the above-mentioned alkenyl radical. Styryl and 4-methoxy styryl are contained in the example of a permutation alkenyl radical. The alkynyl part of a permutation alkynyl group is the same as that of the above-mentioned alkynyl group. 4-butoxy phenyl ethynyl, 4-propyl phenyl ethynyl, and trimethylsilyl ethynyl are contained in the example of a permutation alkynyl group.

[0015] In this specification, an aromatic series radical means an aryl group and a permutation aryl group. It is desirable that it is 6 thru/or 30, as for the carbon atomic number of an aryl group, it is still more desirable that it is 6 thru/or 20, and it is most desirable that it is 6 thru/or 10. Phenyl, 1-naphthyl, and 2-naphthyl are contained in the example of an aryl group. For the example of the substituent of a permutation aryl group, a halogen atom, nitroglycerine, sulfo, An aliphatic series radical, an aromatic series radical, a heterocycle radical, - O-R71, -S-R72, -CO-R73, -O-CO-R74, -CO-O-R75, -O-CO-O-R76, -NR 77R78, -CO-NR 79R80, -NR81-CO-R82, -O-CO-NR 83R84, -SiR 85R86R87R88 And -O-SiR 89R90R91R92 is contained. R71, R72, R73, R74, R75, R76, R77, R78, R79, R80, R81, R82, R83, R84, R85, R86, R87, R88, R89, R90, R91, and R92 are a hydrogen atom, an aliphatic series radical, an aromatic series radical, or a heterocycle radical independently, respectively.

[0016] The aryl part of a permutation aryl group is the same as that of the above-mentioned aryl group. For the example of a permutation aryl group, p-biphenyl, 4-phenyl ethynyl phenyl, 2-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, 2-ethoxy phenyl, 3-ethoxy phenyl, 4-ethoxy phenyl, 2-propoxy phenyl, 3-propoxy phenyl, 4-propoxy phenyl, 2-butoxy phenyl, 3-butoxy phenyl, 4-butoxy phenyl, 2-hexyloxy phenyl, 3-hexyloxy phenyl, 4-hexyloxy phenyl, 2-octyloxy phenyl, 3-octyloxy phenyl, 4-octyloxy phenyl, 2-dodecyloxy phenyl, 3-dodecyloxy phenyl, 4-dodecyloxy phenyl, 2-tetra-KOSHIRU oxy-phenyl,

3-tetra-KOSHIRU oxy-phenyl, 4-tetra-KOSHIRU oxy-phenyl, 3, 4-dimethoxy phenyl, 3, 4-diethoxy phenyl, 3, 4-dihexyl oxy-phenyl, 2, 4-dimethoxy phenyl, 2, 4-diethoxy phenyl, 2, 4-dihexyl oxy-phenyl, 3, 5-dimethoxy phenyl, 3, 5-dimethoxy phenyl, 3, 5-dihexyl oxy-phenyl, 3, 4, 5-trimethoxyphenyl, 3 and 4, 5-TORIETOKISHI phenyl, 3, 4, 5-trihexyl oxy-phenyl, 2 and 4, 6-trimethoxyphenyl, 2, 4, 6-TORIETOKISHI phenyl, 2 and 4, 6-trihexyl oxy-phenyl, 2-fluoro phenyl, 3-fluoro phenyl, 4-fluoro phenyl, 2-chlorophenyl, 3-chlorophenyl, 4-chlorophenyl, 2-BUROMO phenyl, 3-BUROMO phenyl, 4-BUROMO phenyl, 3, 4-difluoro phenyl, 3, 4-dichlorophenyl, 3, 4-dibromo phenyl, 2, 4-difluoro phenyl, 2, 4-dichlorophenyl, 2, 4-dibromo phenyl, 3, 5-difluoro phenyl, 3, 5-dichlorophenyl, 3, 5-dibromo phenyl, 3 and 4, 5-trifluoro phenyl, 3, 4, 5-TORIKURORO phenyl, 3 and 4, 5-TORIBUROMO phenyl, 2, 4, 6-trifluoro phenyl, 2 and 4, 6-TORIKURORO phenyl, 2, 4, 6-TORIBUROMO phenyl, pentafluorophenyl, pentachlorophenyl, Pentabromophenyl, 2-iodine phenyl, 3-iodine phenyl, 4-iodine phenyl, 2-formylphenyl, 3-formylphenyl, 4-formylphenyl, 2-benzoyl phenyl, 3-benzoyl phenyl, 4-benzoyl phenyl, 2-carboxyphenyl, 3-carboxyphenyl, 4-carboxyphenyl, o-tolyl, m-tolyl, p-tolyl, 2-ethyl phenyl, 3-ethyl phenyl, 4-ethyl phenyl, 2-(2-methoxyethoxy) phenyl, 3-(2-methoxyethoxy) phenyl, 4-(2-methoxyethoxy) phenyl, 2-ethoxycarbonyl phenyl, 3-ethoxycarbonyl phenyl, 4-ethoxycarbonyl phenyl, 2-benzoyloxy phenyl, 3-benzoyloxy phenyl, and 4-benzoyloxy phenyl are contained.

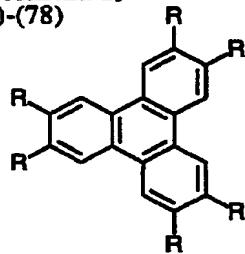
[0017] In this specification, the heterocycle radical may have the substituent. As for the heterocycle of a heterocycle radical, it is desirable that they are five membered-rings or six membered-rings. An aliphatic series ring, an aromatic series ring, or other heterocycles may condense in the heterocycle of a heterocycle radical. B, N, O, S, Se, and Te are contained in the example of the hetero atom of heterocycle. In the example of a heterocycle radical, it is a pyrrolidine ring, a morpholine ring, and 2, - Bora -1, 3-dioxolane ring and 1, and 3-thiazolidine ring is contained. An imidazole ring, a thiazole ring, a benzothiazole ring, a benzooxazole ring, a benzotriazol ring, a benzoselenazole ring, a pyridine ring, a pyrimidine ring, and a quinoline ring are contained in the example of partial saturation heterocycle. The example of the substituent of a heterocycle radical is the same as the example of the substituent of a permutation aryl group.

[0018] As for the molecular weight of the compound which has a triphenylene ring, it is desirable that it is 300 thru/or 2000. As for the boiling point of a compound, it is desirable that it is 260 degrees C or more. The boiling point can be measured using a commercial measuring device (for example, TG/DTA100, the product made from SEIKO Electronic industry). Below, the example of a compound of having a triphenylene ring is shown. In addition, two or more R shown in each example means the same radical. The definition of R is shown after a formula with an example number.

[0019]

[Formula 2]

(1)-(78)

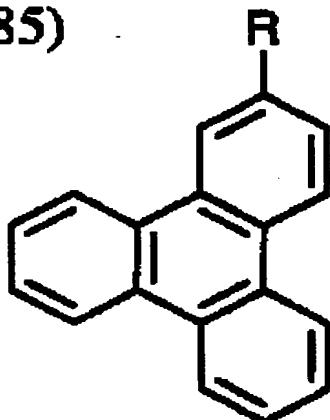


[0020] (1) Fluoro (2) chloro (3) BUROMO (4) formyl (5) benzoyl (6) Carboxyl (7) butylamino (8) dibenzylamino (9) trimethylsilyloxy (10) 1-cutting-pliers nil [0021] (11) ethoxycarbonyl (12) 2-hydroxy ethoxycarbonyl (13) phenoxy carbonyl (14) N-phenylcarbamoyl (15) N and N-diethylcarbamoyl (16) 4-methoxybenzo yloxy (17) N-phenylcarbamoyloxy (18) hexyloxy (19) 4-hexyloxy benzoyloxy (20) ethoxy [0022 -- ] (21) benzoyloxy (22) m-dodecyloxy phenylthio (23) t-octylthio (24) p-fluoro benzoyl thio (25) isobutryl thio (26) p-methylbenzene sulfinyl (27) ethane sulfinyl (28) benzenesulphonyl (29) methane sulfonyl (30) 2-methoxyethoxy [0023 -- ] (31) Propoxy one, (32) 2-hydroxy ethoxy (33) 2-carboxy ethoxy (34) 3-heptenyl oxy-(35) 2-phenylethoxy (36) TORIKURORO methoxy (37) 2-propynylloxy (38) 2, 4-OKUTA G nil oxy-(39) perfluoro pentyloxy (40) ethoxycarbonyl methoxy [0024] (41) p-methoxy phenoxy (42) m-ethoxy phenoxy (43) o-chloro phenoxy (44) m-dodecyloxy phenoxy (45) 4-pyridyloxy (46) pentafluoro benzoyloxy (47) p-hexyloxy benzoyloxy (48) 1-naphthoyl oxy-(49) 2-naphthoyl oxy-(50) 5-imidazole carbonyloxy [0025 -- ] (51) o-phenoxy carbonyl benzoyloxy (52) m-(2-methoxyethoxy) benzoyloxy (53) o-carboxy benzoyloxy (54) p-formyl benzoyloxy (55) m-ethoxycarbonyl benzoyloxy (56) p-pivaloyl benzoyloxy (57) propionyloxy (58) phenyl acetoxy (59) cinnamoyloxy (60) hydroxy acetoxy [0026 -- ] (61) Ethoxycarbonyl acetoxy (62) m - Butoxy phenyl PUROPIORO yloxy (63) pro PIORO yloxy (64)

trimethylsilyl methane sulfonyloxy [ pro PIORO yloxy (65) 4-OKUTE noil oxy-(66) butyryloxy / 3-hydroxy propionyloxy (67) 2-methoxyethoxy acetoxy (68) perfluoro / (69) ] (70) p-toluenesulfonyloxy [0027] (71) triethyl silyl (72) m-butoxy phenoxy carbonylamino (73) hexyl (74) phenyl (75) 4-pyridyl (76) benzyloxy carbonyloxy (77) m-chloro benzamide (78) 4-methyl ANIRINO [0028 -- ]

[Formula 3]

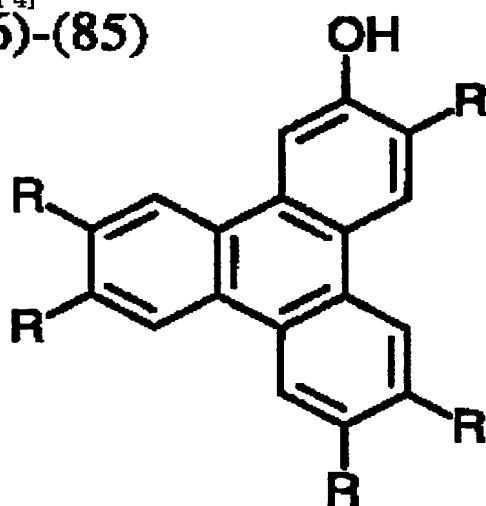
**(79)-(85)**



[0029] (79) Nitroglycerine (80) Sulfo (81) formyl (82) carboxyl (83) methoxycarbonyl (84) benzyloxycarbonyl (85) phenoxy carbonyl [0030]

[Formula 4]

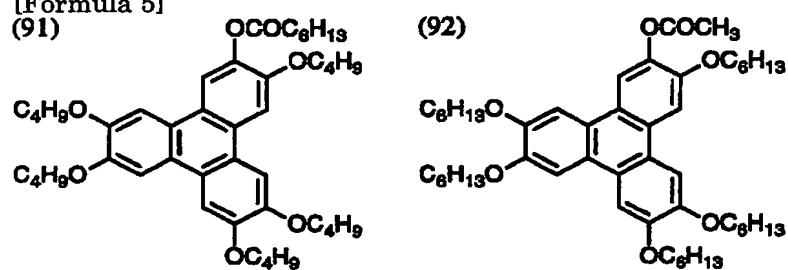
**(86)-(85)**



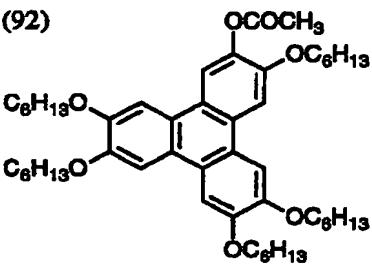
[0031] (86) Butoxy (87) hexyloxy (88) dodecyloxy (89) hexanoyloxy (90) carboxy methoxy [0032]

[Formula 5]

**(91)**

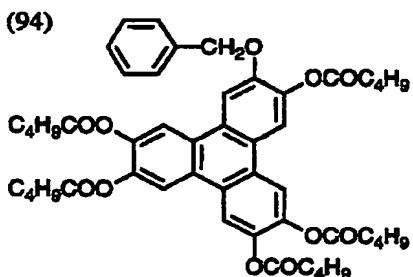
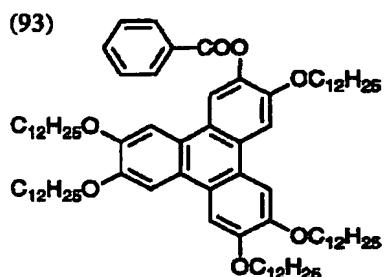


**(92)**

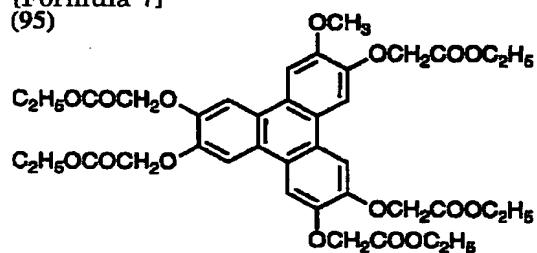


[0033]

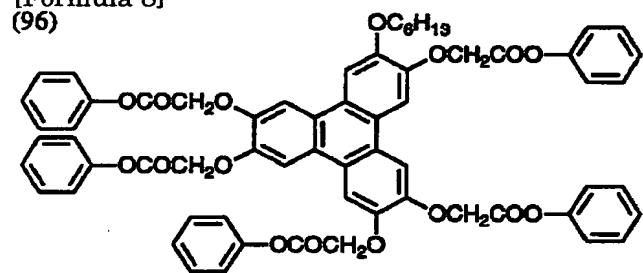
[Formula 6]



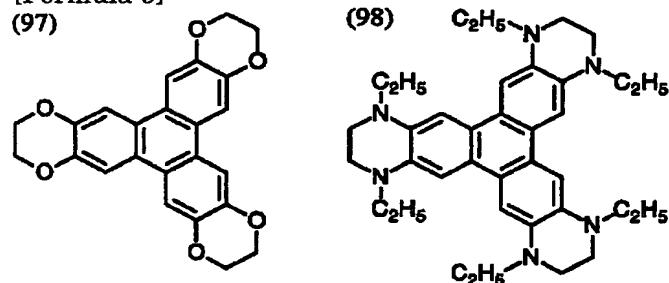
[0034]  
[Formula 7]



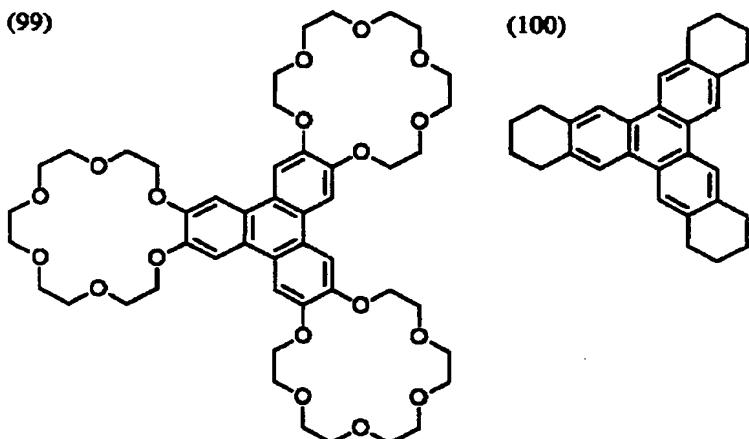
[0035]  
[Formula 8]



[0036]  
[Formula 9]



[0037]  
[Formula 10]



[0038] The compound which has two or more kinds of triphenylene rings may be used together as a retardation rise agent.

[0039] As for [lower-fatty-acid ester of cellulose] lower fatty acid, a carbon atomic number means six or less fatty acid. As for a carbon atomic number, it is desirable that it is 2 (cellulose acetate), 3 (cellulose propionate), or 4 (cellulose butyrate). Especially cellulose acetate is desirable. Cellulose acetate propionate and mixed fatty acid ester like cellulose acetate butyrate may be used. As for whenever [ average acetylation / of cellulose acetate ] (whenever [ acetylation ]), it is desirable that it is [ 55.0% or more ] less than 62.5%. As for whenever [ average acetylation ], in the viewpoint of the physical properties of a film, it is still more desirable that it is [ 58.0% or more ] less than 62.5%. However, if whenever [ average acetylation ] uses the cellulose acetate which is less than (less than 58.0% [ Preferably ] 57.0% or more) 58.0% 55.0% or more, the film of a very high retardation value can be manufactured.

[0040] Whenever [ acetylation ] means the amount of joint acetic acids per cellulose unit weight. Whenever [ acetylation ] follows measurement and count of whenever [ in ASTM-D -817-91 (the examining methods, such as cellulose acetate) / acetylation ]. As for the viscosity average polymerization degree (DP) of cellulose ester, it is desirable that it is 250 or more, and it is still more desirable that it is 290 or more. Moreover, as for the cellulose ester used for this invention, it is desirable that the molecular weight distribution of Mw/Mn (Mw is weight average molecular weight and Mn is number average molecular weight) by gel permeation chromatography are narrow. As a value of concrete Mw/Mn, it is desirable that it is 1.0 thru/or 1.7, it is still more desirable that it is 1.3 thru/or 1.65, and it is most desirable that it is 1.4 thru/or 1.6.

[0041] The retardation value of the thickness direction of a [retardation value of film] cellulose ester film is a value which multiplied the rate of a birefringence of the thickness direction by the thickness of a film. Specifically, the direction of incidence of a measuring beam is extrapolated and searched for as a direction of a vertical from a film film surface from the measurement result of the retardation within a field on the basis of a lagging axis, and the measurement result of having made the direction of incidence inclining to the direction of a vertical over a film film surface. Measurement can be carried out using an ellipsometer (for example, M-150: Jasco Corp. make). The retardation value (Rth) of the thickness direction and the retardation value within a field (Re) are computed according to the following type (1) and (2), respectively.

[0042] Formula (1)

The retardation value of the thickness direction (Rth) =  $\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$  type (2)

nx is the refractive index of the x directions of [ within a film flat surface ] among a retardation (value Re) =  $(nx-ny)/d$  type, ny is the refractive index of the direction of y within a film flat surface, and nz is the refractive index of a direction perpendicular to a film plane, and d is the thickness (nm) of a film. In this invention, the retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm of a film is adjusted to 70 thru/or 400nm. It is still more desirable that they are 200 thru/or 400nm, it is desirable that they are 100 thru/or 400nm, and it is [ it is more desirable that they are 150 thru/or 400nm, and / as for the retardation value of the thickness direction, it is further more desirable that they are 200 thru/or 300nm, and ] most desirable [ a value ] that they are 200 thru/or 250nm. In addition, the rate of a birefringence of the thickness direction  $\{(nx+ny)/2-nz\}$  It is desirable that it is  $7 \times 10^{-4}$  thru/or  $4 \times 10^{-3}$ , and it is more desirable that it is  $1 \times 10^{-3}$  thru/or  $4 \times 10^{-3}$ . It is desirable that it is  $2 \times 10^{-3}$  thru/or  $4 \times 10^{-3}$  further again, it is still more desirable that it is  $1.5 \times 10^{-3}$  thru/or  $4 \times 10^{-3}$ , and it is [ it is most desirable that it is  $2 \times 10^{-3}$  thru/or  $3 \times 10^{-3}$ , and ] desirable that it is especially  $2 \times 10^{-3}$  thru/or  $2.5 \times 10^{-3}$ .

[0043] Moreover, as for the absolute value of the inclination (a) of distribution of Rth which makes the

retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm a reference value (= 1), it is desirable that it is less than 0.0012. The inclination (a) of distribution of Rth is computed according to the following type (3) from the measurement data, the retardation value (Rth400) of the thickness direction in the wavelength of 400nm, the retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm, and the retardation value (Rth700) of the thickness direction in the wavelength of 700nm, of three points.

Formula (3)

Inclination (a) =  $|Rth700-Rth400|/300Rth550$  of distribution of Rth therefore Rth400, and Rth550 And Rth700 It is desirable to satisfy the following type (11).

Formula (11)

$|Rth700-Rth400|/300Rth550 < 0.0012Rth400$  and Rth550 And Rth700 It is more desirable to satisfy the following type (13).

Formula (13)

-  $0.0012 < (Rth700-Rth400)/300Rth550 < 0.0006$  [0044] Furthermore, as for the absolute value of the inclination (b) of distribution of Re which makes the retardation value within a field in the wavelength of 550nm (Re550) a reference value (= 1), it is desirable that it is less than 0.002. The inclination (b) of distribution of Re is computed according to the following formula (4) from the measurement data, the retardation value within a field in the wavelength of 400nm (Re400), the retardation value within a field in the wavelength of 550nm (Re550), and the retardation value within a field in the wavelength of 700nm (Re700), of three points.

Formula (4)

Inclination (b) =  $|Re700-Re400|/300Re550$ , therefore Re400 of distribution of Re, and Re550 And Re700 It is desirable to satisfy the following type (12).

Formula (12)

$|Re700-Re400|/300Re550 < 0.002Re400$  and Re550 And Re700 It is more desirable to satisfy the following type (13).

Formula (13)

-  $0.002 < (Rth700-Rth400)/300Rth550 < 0.001$  [0045] It is desirable to manufacture a cellulose ester film by the solvent cast method in [organic solvent] this invention. By the solvent cast method, a film is manufactured using the solution (dope) which dissolved cellulose ester in the organic solvent. As for an organic solvent, it is desirable that the solvent with which the ether of 3 thru/or 12 and a carbon atomic number are chosen for a carbon atomic number, and the ester and the carbon atomic number of 3 thru/or 12 are chosen for the ketone of 3 thru/or 12 and a carbon atomic number from the halogenated hydrocarbon of 1 thru/or 6 is included. The ether, a ketone, and ester may have cyclic structure. The compound which has two or more either of the functional groups (namely, -O-, -CO-, and -COO-) of the ether, a ketone, and ester can also be used as an organic solvent. The organic solvent may have other functional groups like an alcoholic hydroxyl group. In the case of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups, the carbon atomic number should just be convention within the limits of the compound which has one of functional groups.

[0046] Diisopropyl ether, dimethoxymethane, dimethoxyethane, 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, an anisole, and a phenetole are contained in the example of the ether of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. An acetone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, and methylcyclohexanone are contained in the example of the ketones of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. Ethyl formate, propyl formate, pentyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, and pentyl acetate are contained in the example of the ester of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxyethanol, and 2-butoxyethanol are contained in the example of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups. As for the carbon atomic number of halogenated hydrocarbon, it is desirable that it is 1 or 2, and it is most desirable that it is 1. As for the halogen of halogenated hydrocarbon, it is desirable that it is chlorine. It is more desirable that it is [ 30 thru/or 70 mol ] %, it is desirable that it is [ 25 thru/or 75 mol ] %, and it is [ as for the rate that the hydrogen atom of halogenated hydrocarbon is permuted by the halogen, it is still more desirable that it is / 35 thru/or 65 mol / %, and ] most desirable that it is [ 40 thru/or 60 mol ] %. Methylene chloride is typical halogenated hydrocarbon.

[0047] Two or more kinds of organic solvents may be mixed and used. Especially a desirable organic solvent is a mixed solvent of three kinds of mutually different solvents. The ether of 3 thru/or 12 and a carbon atomic number 3 thru/or 12 ketones, [ the 1st solvent ] The ester and the carbon atomic number of 3 thru/or 12 are chosen for a carbon atomic number from the halogenated hydrocarbon of 1 thru/or 6. A carbon atomic number is chosen for the 2nd solvent from the straight chain-like monohydric alcohol of 1

thru/or 5, and the 3rd solvent is chosen from the hydrocarbon whose alcohol and boiling points whose boiling points are 30 thru/or 170 degrees C are 30 thru/or 170 degrees C. It is as having mentioned above about the 1st ether, ketone, ester, and halogenated hydrocarbon of a solvent. As for the 2nd solvent, a carbon atomic number is chosen from the straight chain-like monohydric alcohol of 1 thru/or 5. You may combine with the end of a hydrocarbon straight chain, and the hydroxyl group of alcohol may be combined in the middle (secondary alcohol). (primary alcohol) Specifically, the 2nd solvent is chosen from a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, and 3-pentanol. It is desirable that it is 1 thru/or 4, as for the carbon atomic number of straight chain-like monohydric alcohol, it is still more desirable that it is 1 thru/or 3, and it is most desirable that it is 1 or 2. Ethanol is used especially preferably.

[0048] The 3rd solvent is chosen from the hydrocarbon whose alcohol and boiling points whose boiling points are 30 thru/or 170 degrees C are 30 thru/or 170 degrees C. As for alcohol, it is desirable that it is monovalence. The hydrocarbon part of alcohol may be a straight chain, may have branching, or may be annular. As for a hydrocarbon part, it is desirable that it is saturated aliphatic hydrocarbon. the hydroxyl group of alcohol -- first-class - you may be any of the third class. A methanol (boiling point: 64.65 degrees C), ethanol (78.325 degrees C), 1-propanol (97.15 degrees C), 2-propanol (82.4 degrees C), 1-butanol (117.9 degrees C), 2-butanol (99.5 degrees C), t-butanol (82.45 degrees C), 1-pentanol (137.5 degrees C), 2-methyl-2-butanol (101.9 degrees C), and a cyclohexanol (161 degrees C) are contained in the example of alcohol.

[0049] Although the definition of said 2nd solvent is overlapped about alcohol, if the alcohol used as the 2nd solvent is alcohol of a different class, it can be used as the 3rd solvent. For example, as the 2nd solvent, a potato is good, when using ethanol as the 3rd solvent using other alcohol (a methanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, or 3-pentanol) contained in the definition of the 2nd solvent. A hydrocarbon may be a straight chain, may have branching, or may be annular. Both aromatic hydrocarbon and aliphatic hydrocarbon can be used. Aliphatic hydrocarbon may be saturation or may be unsaturated. A cyclohexane (boiling point: 80.7 degrees C), a hexane (69 degrees C), benzene (80.1 degrees C), toluene (110.6 degrees C), and a xylene (138.4-144.4 degrees C) are contained in the example of a hydrocarbon.

[0050] In a three-sort mixed solvent, it is desirable 50 thru/or that the 1st solvent is contained 95% of the weight, it is more desirable in it 60 thru/or to be contained 92% of the weight, it is still more desirable in it 65 thru/or to be contained 90% of the weight, and it is most desirable in it 70 thru/or to be contained 88% of the weight. As for the 2nd solvent, it is desirable 1 thru/or to be contained 30% of the weight, it is more desirable 2 thru/or to be contained 27% of the weight, it is still more desirable 3 thru/or to be contained 24% of the weight, and it is most desirable 4 thru/or to be contained 22% of the weight. As for the 3rd solvent, it is desirable 1 thru/or to be contained 30% of the weight, it is more desirable 2 thru/or to be contained 27% of the weight, it is still more desirable 3 thru/or to be contained 24% of the weight, and it is most desirable 4 thru/or to be contained 22% of the weight. The organic solvent of further others is used together and it is good also as four or more sorts of mixed solvents. It is desirable to choose from three kinds of solvents which also mentioned above the solvent of the 4th henceforth in the case of using four or more sorts of mixed solvents. A solvent may be carried out other than three kinds of solvents mentioned above, and a carbon atomic number may use together ether (the example, the diisopropyl ether, the dimethoxyethane, the diethoxy ethane, the 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, the tetrahydrofuran, the anisole, phenetole) and nitromethane of 3 thru/or 12.

[0051] In [preparation [ of a solution ] (general approach)] this invention, a solution can be prepared by the general approach, without adopting a cooling solution process. A general approach is 0 degrees C or more in temperature (ordinary temperature or elevated temperature), and means processing. Preparation of a solution can be carried out using the preparation approach of a dope and equipment in the usual solvent cast method. In addition, in the case of a general approach, it is desirable to use halogenated hydrocarbon (especially methylene chloride) as an organic solvent. the inside of the solution with which the amount of cellulose ester is obtained -- ten -- or it adjusts so that it may be contained 40% of the weight. As for the amount of cellulose ester, it is still more desirable that they are 10 thru/or 30 % of the weight. The additive of arbitration mentioned later may be added in an organic solvent (the main solvent). A solution can be prepared by stirring cellulose ester and an organic solvent in ordinary temperature (0 thru/or 40 degrees C). A high-concentration solution may be stirred under pressurization and heating conditions. Cellulose ester and an organic solvent are put into a pressurization container, and are sealed, and specifically, it stirs, heating to the temperature of the range which more than the boiling point in the ordinary temperature of a solvent and a solvent do not boil under pressurization. Whenever [ stoving temperature ] is usually 40 degrees C or more, are 60 thru/or 200 degrees C preferably, and are 80 thru/or

110 degrees C still more preferably.

[0052] Each component may be put into a container, after rough-mixing beforehand. Moreover, you may supply to a container one by one. The container needs to be constituted so that it can stir. Inert gas, such as nitrogen gas, is poured in and a container can be pressurized. Moreover, the rise of the vapor pressure of the solvent by heating may be used. Or each component may be added under a pressure after sealing a container. When heating, heating from the exterior of a container is desirable. For example, jacket type heating apparatus can be used. Moreover, the whole container can also be heated by forming a plate heater in the exterior of a container, piping it, and circulating a liquid. It is desirable to prepare a stirring aerofoil in the interior of a container, and to stir using this. A stirring aerofoil has the desirable thing of the die length which reaches near the wall of a container. In order to update the liquid membrane of the wall of a container at the end of a stirring aerofoil, at it, it is desirable to prepare an extra jacket aerofoil. Instruments, such as a pressure gage and a thermometer, may be installed in a container. Each component is dissolved into a solvent within a container. The prepared dope is cooled using a heat exchanger etc., after taking out from the container after cooling or taking out.

[0053] A solution can also be prepared with [preparation [ of a solution ] (cooling solution process)] cooling solution process. With a cooling solution process, making it dissolve can dissolve cellulose ester also into a difficult organic solvent (organic solvents other than halogenated hydrocarbon) by the usual dissolution approach. In addition, even if it is the solvent (for example, halogenated hydrocarbon) which can dissolve cellulose ester by the usual dissolution approach, according to the cooling solution process, there is effectiveness that a quickly uniform solution is obtained. First in a cooling solution process, it adds gradually, agitating cellulose ester in an organic solvent at a room temperature. As for the amount of cellulose ester, it is desirable 10 thru/or to adjust into this mixture, so that it may be contained 40% of the weight. As for the amount of cellulose ester, it is still more desirable that they are 10 thru/or 30 % of the weight. Furthermore, the additive of arbitration mentioned later may be added in mixture.

[0054] Next, mixture is cooled at -100 thru/or -10 degrees C (preferably -80 thru/or -10 degrees C, still more preferably -50 thru/or -20 degrees C, most preferably -50 thru/or -30 degrees C). Cooling can be carried out in for example, a dry ice methanol bath (-75 degrees C) or the cooled diethylene-glycol solution (-30 thru/or -20 degrees C). Thus, if it cools, the mixture of cellulose ester and an organic solvent will be solidified. It is desirable that it is [ 4 degree-C ] above by /, as for a cooling rate, it is still more desirable that it is [ 8 degree-C ] above by /, and it is most desirable that it is [ 12 degree-C ] above by /. Although a cooling rate is so desirable that it is quick, it is an upper limit with a second theoretical 10000 degrees C /, and is an upper limit with a second technical 1000 degrees C /, and is an upper limit with a second practical 100 degrees C /. In addition, a cooling rate is the value which broke the difference of the temperature when starting cooling, and final cooling temperature by time amount after starting cooling until it reaches final cooling temperature.

[0055] Furthermore, if this is warmed at 0 thru/or 200 degrees C (preferably 0 thru/or 150 degrees C, still more preferably 0 thru/or 120 degrees C, most preferably 0 thru/or 50 degrees C), cellulose ester will dissolve into an organic solvent. Leaving it in a room temperature may also stop a temperature up, it may be under hot bath, and may be warmed. warming -- it is desirable that it is [ 4 degree-C ] above by /, as for a rate, it is still more desirable that it is [ 8 degree-C ] above by /, and it is most desirable that it is [ 12 degree-C ] above by /. warming -- although a rate is so desirable that it is quick, it is an upper limit with a second theoretical 10000 degrees C /, and is an upper limit with a second technical 1000 degrees C /, and is an upper limit with a second practical 100 degrees C /. in addition, warming -- temperature in case a rate starts warming, and final warming -- since warming is started for a difference with temperature -- final warming -- it is the value broken by time amount until it reaches temperature. A uniform solution is obtained as mentioned above. In addition, when the dissolution is inadequate, actuation of cooling and warming may be repeated. It can judge whether the dissolution is enough only by observing the appearance of a solution by viewing.

[0056] In a cooling solution process, in order to avoid moisture mixing by the dew condensation at the time of cooling, it is desirable to use a well-closed container. moreover, cooling -- warming -- actuation -- setting -- the time of cooling -- pressurizing -- warming -- the time -- decompressing -- if -- dissolution time amount -- it can be shortened . In order to carry out pressurization and reduced pressure, it is desirable to use a pressure-resistant container. In addition, according to the differential scanning calorimetry (DSC), the false phase transition point of a sol condition and the gel state will exist in about 33 degrees C, and 20% of the weight of the solution which dissolved cellulose acetate (whenever [ acetylation ]: 60.9%, viscosity average degree-of-polymerization:299) into methyl acetate with the cooling solution process will be in the uniform gel state below at this temperature. Therefore, it is necessary to save this solution preferably more than false phase transition temperature at about [ gel phase-transition-temperature plus

10 degree C ] temperature. However, this false phase transition temperature changes whenever [ average acetylation / of cellulose acetate ] with viscosity average polymerization degree, solution concentration, or organic solvents to be used.

[0057] From the cellulose ester solution (dope) which carried out [manufacture of film] preparation, a cellulose ester film is manufactured by the solvent cast method. A dope is cast on a drum or a band, evaporates a solvent, and forms a film. As for the dope before flow casting, it is desirable to adjust concentration so that the amount of solid content may become 18 thru/or 35%. As for the front face of a drum or a band, it is desirable to make a mirror plane condition. the flow casting and the desiccation approach in the solvent cast method -- a U.S. Pat. No. 2336310 number -- said -- No. 2367603 -- said -- No. 2492078 -- said -- No. 2492977 -- said -- No. 2492978 -- said -- No. 2607704 -- said -- No. 2739069 -- said -- No. 2739070 and British JP,640731,B -- said -- each official report of each specification of No. 736892, JP,45-4554,B, 49-5614, JP,60-176834,A, 60-203430, and 62-115035 has a publication. As for a dope, it is desirable that skin temperature casts on a drum 10 degrees C or less or a band. The thing which cast and which it guesses a style 2 seconds or more, and is dried is desirable. The obtained film can be stripped off from a drum or a band, it can dry by the elevated-temperature wind which changed temperature serially to further 100 to 160 degrees C, and a residual solvent can also be evaporated. The above approach has a publication in JP,5-17844,B. According to this approach, it is possible to strip off from flow casting and to shorten the time amount of until. In order to enforce this approach, it is required for a dope to gel in the drum at the time of flow casting or the skin temperature of a band. The solution (dope) prepared according to this invention satisfies this condition. As for the thickness of the film to manufacture, it is desirable that they are 40 thru/or 120 micrometers, and it is still more desirable that they are 70 thru/or 100 micrometers.

[0058] On a [additive of film] cellulose ester film, in order to improve mechanical physical properties, or in order to improve a rate of drying, a plasticizer can be added. Phosphoric ester or carboxylate is used as a plasticizer. Triphenyl phosphate (TPP) and tricresyl phosphate (TCP) are contained in the example of phosphoric ester. As carboxylate, phthalic ester and citrate are typical. Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP), diphenyl phthalate (DPP), and diethyl hexyl phthalate (DEHP) are contained in the example of phthalic ester. O-acetyl citric acid triethyl (OACTE) and O-acetyl tributyl citrate (OACTB) are contained in the example of citrate. Butyl oleate, methyl ricinoleate acetyl, a dibutyl sebacate, and various trimellitic acid ester are contained in the example of other carboxylate. A phthalate ester plasticizer (DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP) is used preferably. DEP and especially DPP are desirable. It is desirable that they are 0.1 of the amount of cellulose ester thru/or 25 % of the weight, as for the addition of a plasticizer, it is still more desirable that they are 1 thru/or 20 % of the weight, and it is most desirable that they are 3 thru/or 15 % of the weight.

[0059] On a cellulose ester film, a degradation inhibitor (an example, an anti-oxidant, a peroxide decomposition agent, radical inhibitor, a metal deactivator, an acid trapping agent, amine) and an ultraviolet-rays inhibitor may be added. About a degradation inhibitor, each official report of JP,3-199201,A, 5-1907073, 5-194789, 5-271471, and 6-107854 has a publication. As for the addition of a degradation inhibitor, it is desirable that they are 0.01 of the solution (dope) to prepare thru/or 1 % of the weight, and it is still more desirable that they are 0.01 thru/or 0.2 % of the weight. The effectiveness of a degradation inhibitor is hardly accepted that an addition is less than 0.01 % of the weight. If an addition exceeds 1 % of the weight, the bleed out (oozing out) of the degradation inhibitor on the front face of a film may be accepted. As an example of a desirable degradation inhibitor, butyl-ized hydroxytoluene (BHT) can be mentioned especially. About an ultraviolet-rays inhibitor, JP,7-11056,A has a publication. In addition, the cellulose acetate whenever [ average acetylation / whose ] are 55.0 thru/or 58.0% has a fault that the stability of the prepared solution and the manufactured physical properties of a film are inferior as compared with the cellulose triacetate whenever [ average acetylation / whose ] is 58.0% or more. However, it is possible to cancel this fault substantially by using the above degradation inhibitors, especially an antioxidant like butyl-ized hydroxytoluene (BHT).

[0060] A [configuration of common liquid crystal display] cellulose ester film can be used for various applications. Especially when the cellulose ester film of this invention is used as an optical compensation sheet of a liquid crystal display, it is effective. Since there is the description that the retardation value of the thickness direction is high, the film itself can be used for the cellulose ester film of this invention as an optical compensation sheet. The liquid crystal display has the configuration which has arranged the optical compensation sheet of at least one sheet between the liquid crystal cell which comes to support liquid crystal between two electrode substrates, the polarizing element of two sheets arranged at the both sides, and this liquid crystal cell and this polarizing element. The configuration of a common liquid crystal display is explained referring to drawing 1 .

[0061] Drawing 1 is the cross section of a common liquid crystal display. A liquid crystal layer (7) is prepared between resin substrates (5a, 5b). A transparent electrode layer (6a, 6b) is prepared in the liquid crystal side of a resin substrate (5a, 5b). The above liquid crystal layer, resin substrate, and transparent electrode (5-7) constitute a liquid crystal cell. The optical compensation sheet (4a, 4b) has pasted the upper and lower sides of a liquid crystal cell. The cellulose ester film of this invention can be used as this optical compensation sheet (4a, 4b). In addition, the optical compensation sheet (4a, 4b) also has the function to protect the side in which the protective coat (2a, 2b) of the polarization film (3a, 3b) is not prepared. The polarizing element (2a, 2b, 3a, 3b) is prepared in the upper and lower sides of an optical compensation sheet (4a and 4b). A polarizing element consists of a protective coat (2a, 2b) and polarization film (3a, 3b). In the liquid crystal display shown in drawing 1, the surface treatment film (1) is further prepared on the polarizing element of one side. That the surface treatment film (1) is prepared is a side which people look at from outside. The back light of a liquid crystal display is prepared in the opposite side (2b side). Hereafter, a liquid crystal cell, an optical compensation sheet, and a polarizing element are explained further.

[0062] The liquid crystal layer of a liquid crystal cell usually encloses and forms liquid crystal in the space which put and formed the spacer between two substrates. A transparent electrode layer is formed on a substrate as transparent film containing the conductive matter. A gas barrier layer, a rebound ace court layer, or (it uses for adhesion of a transparent electrode layer) an under coat layer may be further prepared in a liquid crystal cell. These layers are usually prepared on a substrate. Generally the substrate of a liquid crystal cell has 80 thru/or the thickness of 500 micrometers.

[0063] An optical compensation sheet is a rate film of a birefringence for removing coloring of a liquid crystal screen. The cellulose ester film of this invention itself can be used as an optical compensation sheet. Moreover, in order to improve the angle of visibility of a liquid crystal display, the cellulose ester film of this invention and it may use in piles the film in which a reverse (forward / negative relation) birefringence is shown as an optical compensation sheet. The range of the thickness of an optical compensation sheet is the same as the desirable thickness of the film of this invention mentioned above.

[0064] There are iodine system polarization film, and the color system polarization film and polyene system polarization film which use dichromatic dye as polarization film of a polarizing element. Generally any polarization film is manufactured using a polyvinyl alcohol system film. As for the protective coat of a polarizing plate, it is desirable to have 25 thru/or the thickness of 350 micrometers, and it is still more desirable to have the thickness which is 50 thru/or 200 micrometers. The surface treatment film may be prepared like the liquid crystal display shown in drawing 1 R> 1. A rebound ace court, antifog processing, anti-glare treatment, and acid-resisting processing are included in the function of the surface treatment film.

[0065] As mentioned above, the optical compensation sheet which prepared the optical anisotropy layer containing liquid crystal (especially discotheque liquid crystallinity molecule) on the base material is also proposed (each official report publication of JP,3-9325,A, 6-148429, 8-50206, and 9-26572). The cellulose ester film of this invention can be used also as a base material of such an optical compensation sheet.

[0066] As for a [optical anisotropy layer containing discotheque liquid crystallinity molecule] optical anisotropy layer, it is desirable that it is a layer containing the discotheque liquid crystallinity molecule which had and carried out inclination orientation of optically uniaxial [ negative ]. As for the angle of the disk side of a discotheque liquid crystallinity molecule, and a base material side to make, what is being changed in the depth direction of an optical anisotropy layer (hybrid orientation is carried out) is desirable. The optical axis of a discotheque liquid crystallinity molecule exists in the direction of a normal of a disk side. A discotheque liquid crystallinity molecule has form birefringence with the bigger refractive index of the direction of a disk side than the refractive index of the direction of an optical axis. As for an optical anisotropy layer, it is desirable to form by carrying out orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule, and fixing the discotheque liquid crystallinity molecule of the orientation condition with the orientation film mentioned later. As for a discotheque liquid crystallinity molecule, fixing by the polymerization reaction is desirable. In addition, the direction where a retardation value becomes 0 does not exist in an optical anisotropy layer. In other words, the minimum value of the retardation of an optical anisotropy layer is a value exceeding 0.

[0067] reference (C. -- the volume Destrade et al., Mol.Crys.R.Liq.Cryst., vol.71, and for page 111 (1981); Chemical Society of Japan --) with various discotheque liquid crystallinity molecules Quarterly Chmistry Survey, No.22, the chemistry of liquid crystal, Chapter 5, The Chapter 10 second article (1994); B.Kohne et al. and Angew.Chem. It is indicated by Soc.Chem.Comm., page 1794;(1985) J.Zhang et al., J.Am.Chem.Soc., vol.116, and page 2655 (1994). About the polymerization of a discotheque liquid crystallinity molecule, a JP,8-27284,A official report has a publication. In order to fix a discotheque liquid

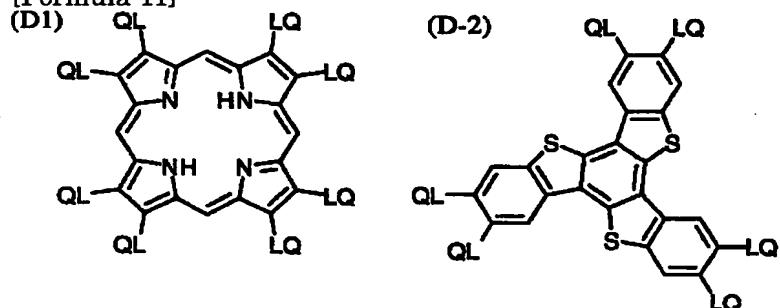
crystallinity molecule by the polymerization, it is necessary to combine a polymerization nature machine with the disc-like core of a discotheque liquid crystallinity molecule as a substituent. However, if a polymerization nature machine is made to link with a disc-like core directly, it will become difficult to maintain an orientation condition in a polymerization reaction. Then, a connection radical is introduced between a disc-like core and a polymerization nature machine. Therefore, as for the discotheque liquid crystallinity molecule which has a polymerization nature machine, it is desirable that it is the compound expressed with the following type (II).

[0068] (II)

Among D(-L-Q) n type, D is a disc-like core,;L is the connection radical of bivalence,;Q is a polymerization nature machine, and; and n are the integers of 4 thru/or 12. The example of the disc-like core (D) of a formula (II) is shown below. In each following example, LQ (or QL) means the combination of the connection radical (L) of bivalence, and a polymerization nature machine (Q).

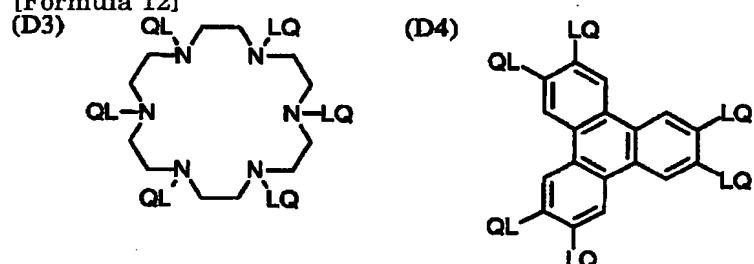
[0069]

[Formula 11]



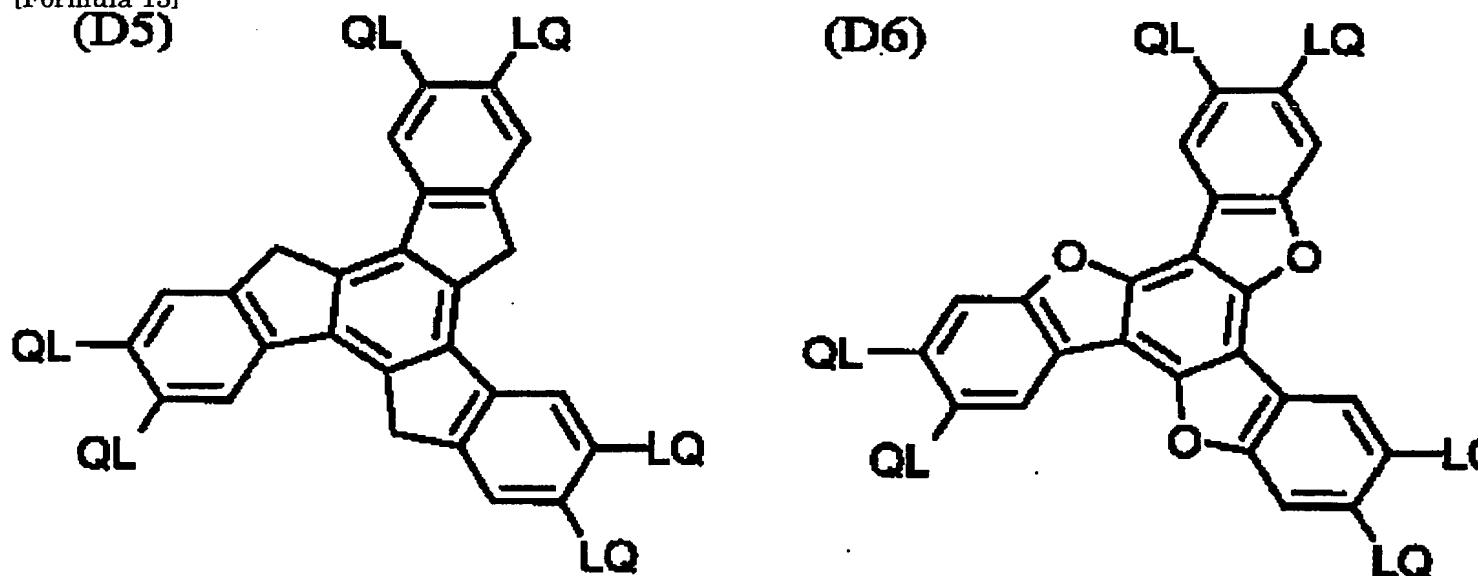
[0070]

[Formula 12]



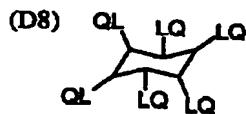
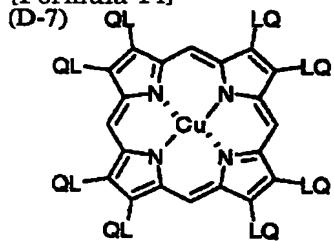
[0071]

[Formula 13]



[0072]

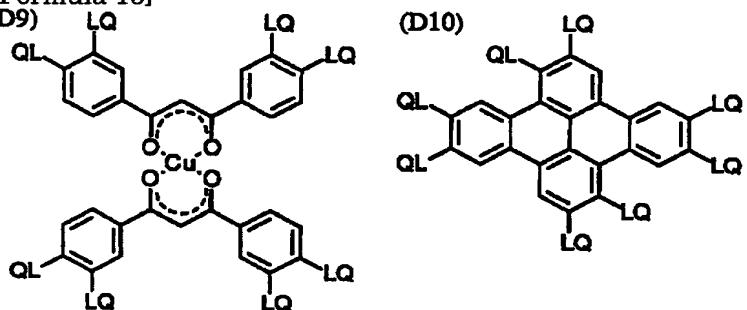
[Formula 14]



[0073]

[Formula 15]

(D9)

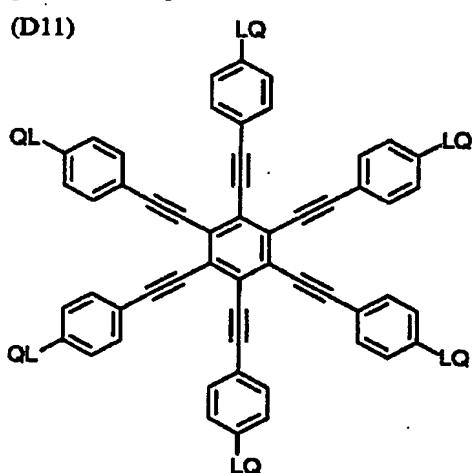


(D10)

[0074]

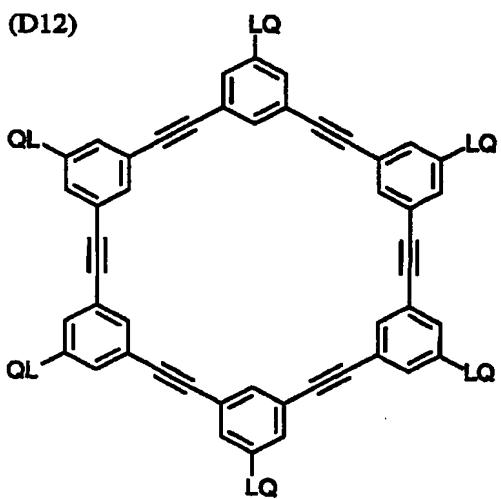
[Formula 16]

(D11)



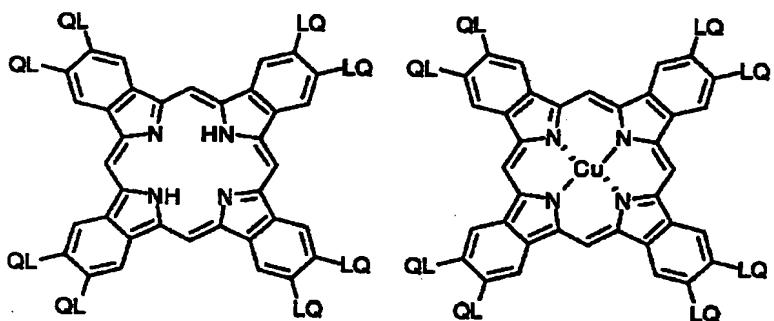
[0075]

[Formula 17]

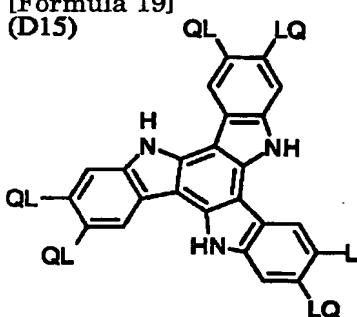


[0076]  
[Formula 18]  
(D13)

(D14)



[0077]  
[Formula 19]  
(D15)



[0078] As for the connection radical (L) of bivalence, in a formula (II), it is desirable that it is the connection radical of the bivalence chosen from the group which consists of an alkylene group, an alkenylene group, an arylene radical, -CO-, -NH-, -O-, -S-, and those combination. As for the connection radical (L) of bivalence, it is still more desirable that it is the radical which combined at least two radicals of the bivalence chosen from the group which consists of an alkylene group, an alkenylene group, an arylene radical, -CO-, -NH-, -O-, and -S-. As for the connection radical (L) of bivalence, it is most desirable that it is the radical which combined at least two radicals of the bivalence chosen from the group which consists of alkylene group, alkenylene group, arylene radical, and -CO- and -O-. As for the carbon atomic number of an alkylene group, it is desirable that it is 1 thru/or 12. As for the carbon atomic number of an alkenylene group, it is desirable that it is 2 thru/or 12. As for the carbon atomic number of an arylene radical, it is desirable that it is 6 thru/or 10. The alkylene group, the alkenylene group, and the arylene radical may have the substituent (an example, an alkyl group, a halogen atom, a cyano \*\* alkoxy group, acyloxy radical).

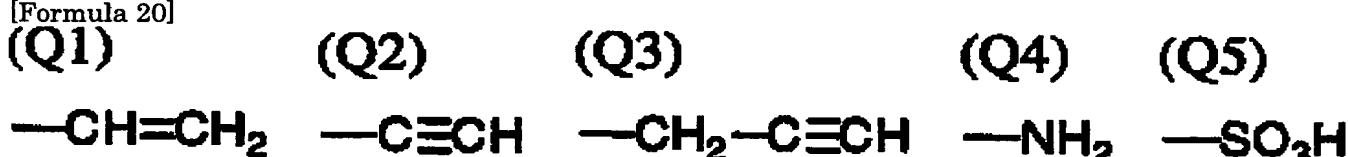
[0079] The example of the connection radical (L) of bivalence is shown below. Left-hand side combines

with a disc-like core (D), and right-hand side combines with a polymerization nature machine (Q). AL means an alkylene group or an alkenylene group, and AR means an arylene radical.

L1: - AL-CO-O-AL-L2: - AL-CO-O-AL-O-L3: - AL-CO-O-AL-O-AL-L4:  
 AL-CO-O-AL-O-CO-L5:-CO-AR-O-AL-L6:-CO-AR-O-AL-O-L7:-CO-AR-O-AL-O-CO-L8:-CO-NH-AL-L9:-N  
 H-AL-O-L10:-NH-AL-O-CO-[0080] L13: - O-AL-O-CO-L14: - O-AL-O-CO-NH-AL-L15: - O-AL-S-AL-L16:  
 O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-L17: - O-CO-AR-O-AL-CO-L18: - O-CO-AR-O-AL-O-CO-L19:  
 O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-L20:

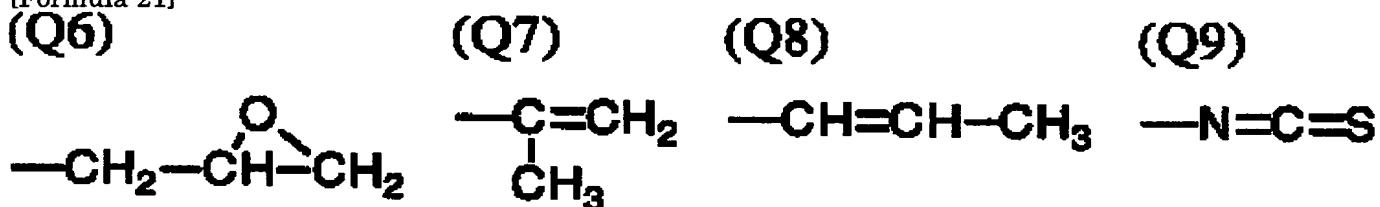
O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-L21:-S-AL-L22:-S-AL-O-L23:-S-AL-O-CO-L24:-S-AL-S-AL-L25:-S-AR-  
 AL-[0081] The polymerization nature machine (Q) of a formula (II) is determined according to the class of  
 polymerization reaction. The example of a polymerization nature machine (Q) is shown below.  
 [0082]

[Formula 20]



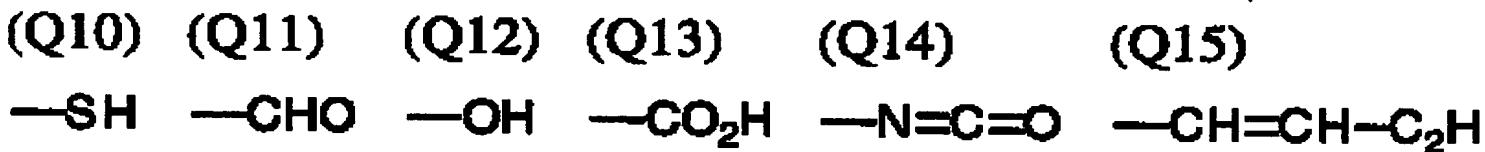
[0083]

[Formula 21]



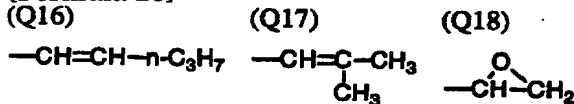
[0084]

[Formula 22]



[0085]

[Formula 23]



[0086] It is desirable that they are a partial saturation polymerization nature machine (Q1, Q2, Q3, Q7, Q8, Q15, Q16, Q17) or an epoxy group (Q6, Q18), as for a polymerization nature machine (Q), it is still more desirable that it is a partial saturation polymerization nature machine, and it is most desirable that it is an ethylene nature partial saturation polymerization nature machine (Q1, Q7, Q8, Q15, Q16, Q17). In a formula (II), n is the integer of 4 thru/or 12. A concrete figure is determined according to the class of discotheque core (D). In addition, although the combination of two or more L and Q may differ, its same thing is desirable. Two or more kinds of discotheque liquid crystallinity molecules (for example, the molecule which has an asymmetric carbon atom on the connection radical of bivalence and the molecule which it does not have) may be used together.

[0087] An optical anisotropy layer forms a discotheque liquid crystallinity molecule and the coating liquid containing the following polymerization nature initiator or other additives by applying on the orientation film. As a solvent used for preparation of coating liquid, an organic solvent is used preferably. An amide (an example, N,N-dimethylformamide), a sulfoxide (an example, dimethyl sulfoxide), a heterocycle compound (an example, pyridine), a hydrocarbon (an example, benzene, hexane), alkyl halide (an example,

chloroform, dichloromethane), ester (an example, methyl acetate, butyl acetate), a ketone (an example, an acetone, methyl ethyl ketone), and the ether (an example, a tetrahydrofuran, 1, 2-dimethoxyethane) are contained in the example of an organic solvent. Alkyl halide and a ketone are desirable. Two or more kinds of organic solvents may be used together.

[0088] Spreading of coating liquid can be carried out by the well-known approach (an example, an extrusion coating method, the direct gravure coating method, the reverse gravure coating method, die coating method). The discotheque liquid crystallinity molecule which carried out orientation maintains an orientation condition, and is fixed. As for immobilization, it is desirable to carry out by the polymerization reaction of the polymerization nature machine (Q) introduced into the discotheque liquid crystallinity molecule. The thermal polymerization reaction which uses a thermal polymerization initiator, and the photopolymerization reaction using a photopolymerization initiator are included in a polymerization reaction. A photopolymerization reaction is desirable. the example of a photopolymerization initiator -- alpha-carbonyl compound (a U.S. Pat. No. 2367661 number --) Each specification publication of said 2367670 numbers, the acyloin ether (U.S. Pat. No. 2448828 number specification publication), alpha-hydrocarbon permutation aromatic series acyloin compound (U.S. Pat. No. 2722512 number specification publication), a polykaryotic quinone compound (a U.S. Pat. No. 3046127 number -- said -- each specification publication of No. 2951758) -- The combination of a thoria reel imidazole dimer and p-aminophenyl ketone (U.S. Pat. No. 3549367 number specification publication), An acridine, a phenazine compound (JP,60-105667,A, U.S. Pat. No. 4239850 number specification publication), and an OKISA diazole compound (U.S. Pat. No. 4212970 number specification publication) are contained.

[0089] As for the amount of the photopolymerization initiator used, it is desirable that they are 0.01 of the solid content of coating liquid thru/or 20 % of the weight, and it is still more desirable that they are 0.5 thru/or 5 % of the weight. As for the optical exposure for the polymerization of a discotheque liquid crystallinity molecule, it is desirable to use ultraviolet rays. exposure energy -- 20 mJ/cm<sup>2</sup> Or 50 J/cm<sup>2</sup> it is -- things -- desirable -- 100 thru/or 800 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- things are still more desirable. In order to promote a photopolymerization reaction, an optical exposure may be carried out under heating conditions. It is desirable that they are 0.1 thru/or 10 micrometers, as for the thickness of an optical anisotropy layer, it is still more desirable that they are 0.5 thru/or 5 micrometers, and it is most desirable that they are 1 thru/or 5 micrometers.

[0090] The [orientation film] orientation film has the function to specify the direction of orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule of an optical anisotropy layer. The orientation film is a means like accumulation of the organic compound (an example, omega-tricosane acid, dioctadecyl methylanmmonium chloride, stearyl acid methyl) by rubbing processing of an organic compound (preferably polymer), the method vacuum evaporation of slanting of an inorganic compound, formation of the layer which has a micro groove, or the Langmuir-Blodgett's technique (LB film), and can be prepared. Furthermore, the orientation film which an orientation function produces is also known by grant of electric field, grant of a magnetic field, or optical exposure. As for the orientation film, forming by rubbing processing of a polymer is desirable. Polyvinyl alcohol is a desirable polymer. Especially the denaturation polyvinyl alcohol that the hydrophobic radical has combined is desirable. Since a hydrophobic radical has the discotheque liquid crystallinity molecule and compatibility of an optical anisotropy layer, orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule can be carried out to homogeneity by introducing a hydrophobic radical into polyvinyl alcohol. A hydrophobic radical is combined with the principal chain end or side chain of polyvinyl alcohol. The carbon atomic number of a hydrophobic radical is [ six or more aliphatic series radicals (preferably an alkyl group or an alkenyl radical) or an aromatic series radical ] desirable.

[0091] When combining a hydrophobic radical with the principal chain end of polyvinyl alcohol, it is desirable to introduce a connection radical between a hydrophobic radical and a principal chain end. -S-, -C(CN) R1-, -NR2-, -CS-, and those combination are included in the example of a connection radical. Above R1 And R2 A hydrogen atom or a carbon atomic number is the alkyl group (a carbon atomic number is the alkyl group of 1 thru/or 6 preferably) of 1 thru/or 6, respectively. When introducing a hydrophobic radical into the side chain of polyvinyl alcohol, a carbon atomic number should just transpose a part of acetyl group (-CO-CH<sub>3</sub>) of the vinyl acetate unit of polyvinyl alcohol to seven or more acyl groups (-CO-R<sub>3</sub>). R<sub>3</sub> Carbon atomic numbers are six or more aliphatic series radicals or an aromatic series radical. Commercial denaturation polyvinyl alcohol (an example, MP103, MP203 and R1130, Kuraray Co., Ltd. make) may be used. As for whenever [ saponification / of the polyvinyl alcohol used for the orientation film (denaturation) ], it is desirable that it is 80% or more. (Denaturation) As for the polymerization degree of polyvinyl alcohol, it is desirable that it is 200 or more. Rubbing processing is

carried out by rubbing the front face of the orientation film several times in the fixed direction with paper or cloth. It is desirable to use the cloth with which die length and a size transplanted hair to homogeneity in uniform fiber. In addition, since orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out using the orientation film, a discotheque liquid crystallinity molecule may be fixed with the orientation condition, an optical anisotropy layer may be formed, and only an optical anisotropy layer may be imprinted on a base material. Even if the discotheque liquid crystallinity molecule fixed in the state of orientation does not have the orientation film, it can maintain an orientation condition. Therefore, with an optical compensation sheet, the orientation film is not an indispensable (in manufacture of the optical compensation sheet containing a discotheque liquid crystallinity molecule, it is indispensable) element.

[0092] The cellulose ester film of [VA mold liquid crystal display] this invention is especially used advantageously as a base material of the optical compensation sheet of VA mold liquid crystal display which has the liquid crystal cell in VA mode. About VA mold liquid crystal display, drawing 2 R> 2 - drawing 9 are quoted and explained. Drawing 2 is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in VA mode at the time of no electrical-potential-difference impressing. As shown in drawing 2, a liquid crystal cell has the structure which enclosed the liquid crystallinity compound (12) between the upper substrate (11) and the bottom substrate (13). Generally the liquid crystallinity compound (12) used for the liquid crystal cell in VA mode has a negative dielectric constant anisotropy. When the applied voltage of the liquid crystal cell in VA mode is 0 (at the time of no electrical-potential-difference impressing), as shown in drawing 2, the molecule of a liquid crystallinity compound (12) is carrying out orientation perpendicularly. If the polarizing element (not shown) of a pair is arranged to a cross Nicol's prism at the both sides of an up-and-down substrate (11 13), a retardation will not be produced in the direction of a normal of a substrate side (14). Consequently, light cannot be penetrated in the direction of a normal of a substrate side (14), but it becomes a black display. If a look is moved in the direction (15) to which it inclined from [ of a substrate ] the normal (14), since a retardation arises, light will penetrate and contrast will fall. The retardation of this direction of slant can be compensated by the optical anisotropy of an optical compensation sheet. For details, it mentions later (drawing 5 R> 5 is quoted and explained). In addition, although all are carrying out orientation of the liquid crystallinity compound (12) perpendicularly completely, it is made to incline slightly in the fixed direction in fact in drawing 2 (pre tilt). This is for leaning all liquid crystallinity compounds in the fixed direction (the direction of a pre tilt) at the time of electrical-potential-difference impression (following drawing 3 explaining).

[0093] Drawing 3 is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in VA mode at the time of electrical-potential-difference impression. An upper substrate (21) and a bottom substrate (23) have an electrode layer (not shown), and can impress an electrical potential difference to a liquid crystallinity compound (22), respectively. If an electrical potential difference is impressed as shown in drawing 3, the molecule of the liquid crystallinity compound of a liquid crystal cell center section will take level orientation. Consequently, a retardation arises in the direction of a normal of a substrate side (24), and light penetrates. Thus, although the liquid crystal molecule of a liquid crystal cell center section will be in a level orientation condition, the liquid crystal molecule near the orientation film does not take a level orientation condition, but it carries out inclination orientation in the direction of a pre tilt. When a look is moved in the direction (25) leaned from [ of a substrate side ] the normal (24), and a look is moved in another direction (26) to a thing with a small include-angle change of a retardation, include-angle change of a retardation is large. therefore -- although the angle of visibility of a longitudinal direction is symmetrical, and is large and a down angle of visibility is also large, when the direction of a pre tilt of a liquid crystallinity compound (the same direction as 26) is made down [ of an image ] -- the upper and lower sides with an above narrow angle of visibility -- it becomes an unsymmetrical viewing-angle property. In order to improve this viewing-angle property, it is necessary to compensate the retardation produced with the liquid crystal molecule which did not carry out level orientation but inclined at the time of electrical-potential-difference impression. An optical compensation sheet compensates the above-mentioned retardation, and has the function to improve a vision property (for the asymmetry in the direction of vision of the permeability at the time of electrical-potential-difference impression to be canceled).

[0094] Drawing 4 is the mimetic diagram of the refractive-index ellipse which looks at the liquid crystal cell in VA mode which has arranged the polarizing element to the cross Nicol's prism from [ of a cel substrate ] a normal, and is obtained. (a) of drawing 4 is a refractive-index ellipse at the time of no electrical-potential-difference impressing, and (b) is a refractive-index ellipse at the time of electrical-potential-difference impression. In cross Nicol's prism arrangement, the transparency shaft

(31a, 31b) of the polarizing element by the side of incidence and the transparency shaft (32a, 32b) of the polarizing element by the side of outgoing radiation are arranged perpendicularly. In the time of no electrical-potential-difference impressing, orientation of the liquid crystal molecule in a cel is perpendicularly carried out to the cel substrate side. Therefore, the refractive-index ellipse (33a) seen and obtained [ of a cel substrate ] from a normal becomes circular. In this case, since the retardation of a liquid crystal cell is set to 0, light does not penetrate it. On the other hand, in the time of electrical-potential-difference impression, orientation of the liquid crystal molecule in a cel is substantially carried out horizontally to the cel substrate side. Therefore, the refractive-index ellipse (33b) seen and obtained [ of a cel substrate ] from a normal serves as an ellipse form. In this case, since the retardation of a liquid crystal cell serves as a value which is not 0, light penetrates it. In addition, the orthographic projection (34) to the liquid crystal cell substrate side of the optical axis of the liquid crystal molecule in a cel is shown in (b) of drawing 4.

[0095] Drawing 5 is the mimetic diagram showing the refractive-index ellipse of a forward optically uniaxial liquid crystal cell, and the refractive-index ellipse of a negative optically uniaxial optical compensation sheet. When forward optically uniaxial optical anisotropy arises in a liquid crystal cell (43), the refractive-index ellipse (44) formed of the refractive index within a field parallel to a liquid crystal cell substrate (44x, 44y) and the refractive index (44x) of the thickness direction of a liquid crystal cell becomes the configuration where the Rugby ball as shown in drawing 5  $R > 5$  was stood. If the liquid crystal cell which has the refractive-index ellipse of the shape of such (it is not spherical) a Rugby ball is regarded as drawing 2 having explained from across (15 of drawing 2), a retardation will arise. This retardation is canceled with a negative optically uniaxial optical compensation sheet (42), and can suppress optical leakage. With the optical compensation sheet (42) which has optically uniaxial [ negative ], the refractive-index ellipse (41) of the optical compensation sheet formed of the principal indices of refraction in an optical compensation sheet surface (41x, 41y) and the principal indices of refraction (41z) of the thickness direction of an optical compensation sheet becomes the shape of AMPAN as shown in drawing 4. Therefore, the sum of 41x and 44x, the sum of 41y and 44y, and the sum of 41z and 44z serve as the almost same value. As the result, the retardation produced in the liquid crystal cell is canceled. In addition to the improvement function of the vision property mentioned above, there is also a function which prevents the optical leakage in the method incidence of slanting at the time of no above electrical-potential-difference impressing in the optical compensation sheet of this invention.

[0096] Drawing 6 is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in VA mode, and the optical compensation sheet of two sheets. As shown in drawing 6, the optical compensation sheet (53 54) of two sheets is either of four kinds of variations of (a) - (d), and can be combined with the liquid crystal cell (50) in VA mode. (a) And with the variation of (c), the optical anisotropy layer (51) side containing the discotheque liquid crystallinity molecule of an optical compensation sheet (53 54) is stretched to the liquid crystal cell (50) in VA mode, and is used for it. With the variation of (a), the orientation film is prepared in the transparency base material (52) side of an optical anisotropy layer (51), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. With the variation of (c), the orientation film is prepared in the liquid crystal cell (50) side in VA mode of an optical anisotropy layer (51), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. (b) And with the variation of (d), the transparency base material (52) side of an optical compensation sheet (53 54) is stretched to the liquid crystal cell (50) in VA mode, and is used for it. With the variation of (b), the orientation film is prepared in the transparency base material (52) side of an optical anisotropy layer (51), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. With the variation of (d), the orientation film is prepared in the outside of an optical anisotropy layer (51), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out.

[0097] Drawing 7 is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in VA mode, and the optical compensation sheet of one sheet. As shown in drawing 7, the optical compensation sheet (63) of one sheet is either of four kinds of variations of (e) - (h), and can be combined with the liquid crystal cell (60) in VA mode. (e) And with the variation of (g), the optical anisotropy layer (61) side containing the discotheque liquid crystallinity molecule of an optical compensation sheet (63) is stretched to the liquid crystal cell (60) in VA mode, and is used for it. With the variation of (e), the orientation film is prepared in the transparency base material (62) side of an optical anisotropy layer (61), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. With the variation of (g), the orientation film is prepared in the liquid crystal cell (60) side in VA mode of an optical anisotropy layer (61), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. (f) And with the variation of (h), the transparency base material (62) side of an optical compensation sheet (63) is stretched to the liquid crystal cell (60) in VA mode, and is used for it. With the variation of (f), the orientation film is prepared in

the transparency base material (62) side of an optical anisotropy layer (61), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out. With the variation of (h), the orientation film is prepared in the outside of an optical anisotropy layer (61), and orientation of the discotheque liquid crystallinity molecule is carried out.

[0098] Drawing 8 is the cross section of the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display. The optical compensation sheet shown in drawing 8 has the lamination of the sequence of a base material (71), the orientation film (72), and an optical anisotropy layer (73). This lamination corresponds to the optical compensation sheet of (a) of drawing 6, (b) or (e) of drawing 7, and (f). The orientation film (72) is carrying out rubbing in the fixed direction (75), and the orientation function is given. The discotheque liquid crystallinity molecule (73a, 73b, 73c) contained in an optical anisotropy layer (73) is a planar molecule. A discotheque liquid crystallinity molecule (73a, 73b, 73c) merely has in a molecule, the flat surface (Pa, Pb, Pc), i.e., the disk side, of a piece. The disk side (Pa, Pb, Pc) inclines from a field (71a, 71b, 71c) parallel to the field of a base material (71). The include angle between a disk side (Pa, Pb, Pc) and a field (71a, 71b, 71c) parallel to a base material side is a tilt angle (thetaaa, thetab, thetac). Along with the normal (74) of a base material, the distance from the orientation film (62) follows on increasing, and also increases a tilt angle (thetaaa<thetab<thetac). As for a tilt angle (thetaaa, thetab, thetac), changing 0 thru/or in 60 degrees is desirable. As for the minimum value of a tilt angle, it is desirable that they are 0 thru/or the range of 55 degrees, and it is still more desirable that it is the range which is 5 thru/or 40 degrees. As for the maximum of a tilt angle, it is desirable that they are 5 thru/or the range of 60 degrees, and it is still more desirable that it is the range which is 20 thru/or 60 degrees. As for the difference of the minimum value of a tilt angle, and maximum, it is desirable that they are 5 thru/or the range of 55 degrees, and it is still more desirable that it is the range which is 10 thru/or 40 degrees. If a tilt angle is changed as shown in drawing 8, the angle-of-visibility expansion function of an optical compensation sheet will improve remarkably. Moreover, there is also a function to prevent generating of reversal of a display image, gradation change, or coloring in the optical compensation sheet to which the tilt angle was changed.

[0099] Drawing 9 is the cross section of typical VA mold liquid crystal display. The liquid crystal display shown in drawing 9 consists of the optical compensation sheet (OC1, OC2) and back light (BL) of a pair which have been arranged between the polarizing element (A, B) of a pair, and the liquid crystal cell and polarizing element which were prepared in the both sides of the liquid crystal cell (VAC) in VA mode, and a liquid crystal cell. An optical compensation sheet (OC1, OC2) may arrange only one side. The arrow head (R1, R2) of an optical compensation sheet (OC1, OC2) is the direction of rubbing of the orientation film (equivalent to the arrow head 75 in drawing 8 R>8) established in the optical compensation sheet. In the liquid crystal display shown in drawing 9, the optical anisotropy layer of an optical compensation sheet (OC1, OC2) is arranged at the liquid crystal cell side. The optical anisotropy layer of an optical compensation sheet (OC1, OC2) may be arranged to a polarizing element (A, B) side. When arranging an optical anisotropy layer to a polarizing element (A, B) side, the direction of rubbing of the orientation film (R1, R2) becomes the sense contrary to drawing 9. The arrow head (RP1, RP2) of a liquid crystal cell (VAC) is the direction of rubbing of the orientation film established in the liquid crystal cell substrate. The arrow head (PA, PB) of a polarizing element (A, B) is the transparency shaft of polarization of a polarizing element, respectively.

[0100] As for the direction of rubbing of the orientation film prepared in the optical compensation sheet (R1, R2), and the direction of rubbing of the orientation film (RP1, RP2) established in the liquid crystal cell substrate, it is desirable respectively that they are parallel or reverse parallel substantially. It is substantially desirable a rectangular cross or to arrange the transparency shaft (PA, PB) of polarization of a polarizing element so that it may become parallel. It means that a gap of an include angle is less than (preferably less than 15 degrees, still more preferably less than 10 degrees, most preferably less than 5 degrees) 20 degrees as they are a rectangular cross, parallel, or reverse parallel substantially. Respectively, it is desirable that they are 10 thru/or 80 degrees, as for the include angle of the direction of rubbing of the orientation film (RP1, RP2) established in the liquid crystal cell substrate, and the transparency shaft (PA, PB) of polarization of a polarizing element, it is still more desirable that they are 20 thru/or 70 degrees, and it is most desirable that they are 35 thru/or 55 degrees.

[0101] It is desirable that the direction where the absolute value of a retardation becomes the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display with min does not exist in the direction of a normal in the field of an optical compensation sheet. The optical property of the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display is determined by arrangement with the optical property of an optical anisotropy layer, the optical property of a base material and an optical anisotropy layer, and a base material. Detail of those optical property is given below. As optical property, they are a retardation

within a field (Re), and the retardation (Rth) of the thickness direction about each of (1) optical anisotropy layer, (2) base materials, and the whole (3) optical compensation sheet. And the include angle (beta) of the direction where the absolute value of a retardation serves as min, and the normal of a sheet is important. The retardation within a field and the retardation of the thickness direction are the same as that of the definition of the cellulose ester film mentioned above. However, with an optical anisotropy layer and the whole optical compensation sheet, nx, ny, and nz in the definition mentioned above mean the principal indices of refraction within a field which satisfy  $nx = ny = nz$ .

[0102] When using two optical compensation sheets for VA mold liquid crystal display, it is desirable to carry out the retardation within a field of an optical compensation sheet within the limits of -5nm thru/or 5nm. Therefore, as for the absolute value of the retardation within each field of the optical compensation sheet of two sheets (Re31), being referred to as  $0 \leq |Re31| \leq 5$  is desirable. In order to adjust Re31 to the above-mentioned range, it is desirable that an optical anisotropy layer and a base material arrange further, using the difference ( $|Re1| - |Re2|$ ) of the absolute value of the retardation within a field of an optical anisotropy layer (Re1) and the absolute value of the retardation within a field of a base material (Re2) as 5nm or less so that the lagging axis within each field may become perpendicular substantially. When using one optical compensation sheet for VA mold liquid crystal display, it is desirable to carry out the retardation within a field of an optical compensation sheet within the limits of -10nm thru/or 10nm. Therefore, as for the absolute value of the retardation within a field of the optical compensation sheet of one sheet (R32), being referred to as  $0 \leq |Re32| \leq 10$  is desirable. In order to adjust Re32 to the above-mentioned range, it is desirable that an optical anisotropy layer and a base material arrange further, using the difference ( $|Re1| - |Re2|$ ) of the absolute value of the absolute value (Re1) of the retardation within a field of an optical anisotropy layer and the absolute value of the retardation within a field of a base material (Re2) as 10nm or less so that the lagging axis within each field may become perpendicular substantially.

[0103] About the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display, the range where the optical property of (1) optical anisotropy layer, (2) base materials, and the whole (3) optical compensation sheet is desirable is shown collectively below. In addition, the unit of Re and Rth is nm. The figure 3 of the value of a base material and with a top in the figure 2 of the value of an optical anisotropy layer and with a top in the figure 1 with a top means the value of an optical compensation sheet, respectively. The semantics of Re31 and Re32 is as above-mentioned. In addition, the desirable range of the retardation (Rth2) of the thickness direction of a base material is as having given the definition as optical property of the cellulose ester film mentioned above. Moreover, when forming two or more base materials, the retardation within a field of the whole base material (Re2) is equivalent to the total value of the retardation within a field of each base material.

[0104]

----- Desirable range The still more desirable range The most desirable range  
-----  $0 < |Re1| \leq 200$   $5 \leq |Re1| \leq 150$   $10 \leq |Re1| \leq 1000$   $\leq |Re2| \leq 200$   $5 \leq |Re2| \leq 150$   
 $10 \leq |Re2| \leq 1000 \leq |Re31| \leq 4.5$   $0 \leq |Re31| \leq 3.50 \leq |Re32| \leq 9.0$   
 $\leq |Re32| \leq 8.0 \leq |Re32| \leq 7.0 \leq |Rth1| \leq 400$   $20 \leq |Rth1| \leq 300$   $30 \leq |Rth1| \leq 200$   
 $10 \leq |Rth3| \leq 600$   $60 \leq |Rth3| \leq 500$   $100 \leq |Rth3| \leq 400$   
-----  $0 \text{ degree} \leq \beta_1 \leq 60 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_1 \leq 50 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_1 \leq 40 \text{ degree}$   
 $0 \text{ degree} \leq \beta_2 \leq 10 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_2 \leq 5 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_2 \leq 3 \text{ degree}$   
 $0 \text{ degree} \leq \beta_3 \leq 50 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_3 \leq 45 \text{ degree}$   $0 \text{ degree} \leq \beta_3 \leq 40 \text{ degree}$

[0105] The cellulose ester film of [OCB mold liquid crystal display and HAN mold liquid crystal display] this invention is advantageously used also as a base material of the optical compensation sheet of the HAN mold liquid crystal display which has the liquid crystal cell in the OCB mold liquid crystal display or HAN mode which it has the liquid crystal cell in OCB mode. Drawing 10 - drawing 15 are quoted and explained about an OCB mold liquid crystal display and a HAN mold liquid crystal display. Drawing 10 is a sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in OCB mode. Drawing 10 is in the condition of a black display, and corresponds at the time of the electrical-potential-difference impression in no MARI White mode, or no electrical-potential-difference impressing in NOMA reeve rack mode. As shown in drawing 10, the liquid crystal cell in OCB mode has the structure which enclosed the liquid crystallinity compound (12) between the upper substrate (11) and the bottom substrate (13). The birefringence of a liquid crystallinity compound (12) is small near a bottom substrate (13) about the direction (16a) to which a certain light goes in the liquid crystal cell in OCB mode, and the birefringence of the liquid crystallinity compound (12) near an upper substrate (11) is large. Towards becoming axial symmetry focusing on the normal of a substrate to this direction (16a) (16b), the birefringence of a liquid crystallinity compound (12) is large near a

bottom substrate (13), and the birefringence of the liquid crystallinity compound (12) near an upper substrate (11) is small. Thus, in the liquid crystal cell in OCB mode, since a retardation becomes the symmetry focusing on the normal of a substrate, it has the optical self-compensation function. Therefore, the liquid crystal cell in OCB mode has the large angle of visibility theoretically.

[0106] Drawing 11 is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in HAN mode. Drawing 11 is in the condition of a black display, and corresponds at the time of the electrical-potential-difference impression in no MARI White mode, or no electrical-potential-difference impressing in NOMA reeve rack mode. As shown in drawing 11, it has the structure with which the liquid crystal cell in HAN mode also enclosed the liquid crystallinity compound (22) between the upper substrate (21) and the bottom substrate (23). HAN mode is the liquid crystal cell which applied the view of the liquid crystal cell (transparency mold) in OCB mode to the reflective mold liquid crystal cell. The birefringence of the liquid crystallinity compound (22) near an upper substrate (21) is large, concerning incident light (27) at the liquid crystal cell in HAN mode. The birefringence of a liquid crystallinity compound (22) is small near a bottom substrate (23). On the other hand, about outgoing radiation light (28), the birefringence of a liquid crystallinity compound (22) is large near a bottom substrate (23), and the birefringence of the liquid crystallinity compound (22) near an upper substrate (21) is small. Thus, in the liquid crystal cell in HAN mode, since the retardation of incident light and the reflected light becomes the symmetry, it has the optical self-compensation function. Therefore, the liquid crystal cell in HAN mode also has the large angle of visibility theoretically.

[0107] Also by the liquid crystal cell in OCB mode or HAN mode, if an angle of visibility is enlarged, the permeability of the light from a black display will increase remarkably, and contrast will fall. An optical compensation sheet is used in order to prevent the fall of the contrast in the incidence of the light of the direction of slant, to improve an angle-of-visibility property and to improve front contrast further. When a liquid crystal cell has optically uniaxial [ forward ] in a black display, as drawing 5 explained, it compensates optically using a negative optically uniaxial optical compensation sheet.

[0108] Drawing 12 is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in OCB mode, and the optical anisotropy layer of the optical compensation sheet of two sheets. \*\*\*\*\* with which an optical anisotropy layer (51 52) combines the optical compensation sheet of two sheets so that the liquid crystal cell (50) in OCB mode may be pinched as shown in drawing 12 -- things are desirable. The discotheque liquid crystallinity molecule of an optical anisotropy layer (51 52) has the orientation condition of the liquid crystal molecule of the liquid crystal cell (50) in OCB mode, and the orientation (optical compensation is carried out) condition of corresponding.

[0109] Drawing 13 is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in HAN mode, and the optical anisotropy layer of the optical compensation sheet of one sheet. \*\*\*\*\* with which an optical anisotropy layer (61) combines the optical compensation sheet of one sheet so that it may become the screen side of the liquid crystal cell (60) in HAN mode as shown in drawing 13 -- things are desirable. The discotheque liquid crystallinity molecule of an optical anisotropy layer (61) has the orientation condition of the liquid crystal molecule of the liquid crystal cell (60) in HAN mode, and the orientation (optical compensation is carried out) condition of corresponding.

[0110] As shown in drawing 12 and drawing 13, it can compensate optically by the optical anisotropy layer containing a discotheque liquid crystallinity molecule to the orientation condition of the liquid crystal cell in OCB mode and HAN mode. However, just the optical anisotropy layer of amendment of the retardation generated in amendment of the retardation of a liquid crystal cell and the optical anisotropy layer itself is inadequate. Then, as mentioned above, these retardations are amended by making a base material into optical anisotropy. The fundamental configuration (cross section) of the combination of an optical anisotropy layer and an optical anisotropy base material, i.e., an optical compensation sheet, is the same as that of the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display explained by drawing 8.

[0111] Drawing 14 is the cross section of a typical OCB mold liquid crystal display. The liquid crystal display shown in drawing 14 consists of the optical compensation sheet (OC1, OC2) and back light (BL) of a pair which have been arranged between the polarizing element (A, B) of a pair, and the liquid crystal cell and polarizing element which were prepared in the both sides of the liquid crystal cell (OCBC) in OCB mode, and a liquid crystal cell. An optical compensation sheet (OC1, OC2) may arrange only one side. The arrow head (R1, R2) of an optical compensation sheet (OC1, OC2) is the direction of rubbing of the orientation film established in the optical compensation sheet. In the liquid crystal display shown in drawing 14, the optical anisotropy layer of an optical compensation sheet (OC1, OC2) is arranged at the liquid crystal cell side. The optical anisotropy layer of an optical compensation sheet (OC1, OC2) may be arranged to a polarizing element (A, B) side. When arranging an optical anisotropy layer to a polarizing

element (A, B) side, the direction of rubbing of the orientation film (R1, R2) becomes the sense contrary to drawing 14 . The arrow head (RP1, RP2) of a liquid crystal cell (OCBC) is the direction of rubbing of the orientation film established in the liquid crystal cell substrate. The arrow head (PA, PB) of a polarizing element (A, B) is the transparency shaft of polarization of a polarizing element, respectively.

[0112] As for the direction of rubbing of the orientation film prepared in the optical compensation sheet (R1, R2), and the direction of rubbing of the orientation film (RP1, RP2) established in the liquid crystal cell substrate, it is desirable respectively that they are parallel or reverse parallel substantially. It is substantially desirable a rectangular cross or to arrange the transparency shaft (PA, PB) of polarization of a polarizing element so that it may become parallel. It means that a gap of an include angle is less than (preferably less than 15 degrees, still more preferably less than 10 degrees, most preferably less than 5 degrees) 20 degrees as they are a rectangular cross, parallel, or reverse parallel substantially. Respectively, it is desirable that they are 10 thru/or 80 degrees, as for the include angle of the direction of rubbing of the orientation film (RP1, RP2) established in the liquid crystal cell substrate, and the transparency shaft (PA, PB) of polarization of a polarizing element, it is still more desirable that they are 20 thru/or 70 degrees, and it is most desirable that they are 35 thru/or 55 degrees.

[0113] Drawing 15 is the cross section of a typical HAN mold liquid crystal display. The liquid crystal display shown in drawing 15 consists of the optical compensation sheet (OC) and reflecting plate (RB) which have been arranged between a polarizing element (A), and the liquid crystal cell and polarizing element which were prepared in the screen side of the liquid crystal cell (HANC) in HAN mode, and a liquid crystal cell. The arrow head (R) of an optical compensation sheet (OC) is the direction of rubbing of the orientation film established in the optical compensation sheet. The arrow head (RP) of a liquid crystal cell (HANC) is the direction of rubbing of the orientation film established in the liquid crystal cell substrate. The arrow head (PA) of a polarizing element (A) is the transparency shaft of polarization of a polarizing element. As for the direction of rubbing of the orientation film prepared in the optical compensation sheet (R), and the direction of rubbing of the orientation film (RP) established in the liquid crystal cell substrate, it is desirable respectively that they are parallel or reverse parallel substantially. It means that a gap of an include angle is less than (preferably less than 15 degrees, still more preferably less than 10 degrees, most preferably less than 5 degrees) 20 degrees as they are parallel or reverse parallel substantially. It is desirable that they are 10 thru/or 80 degrees, as for the direction of rubbing of the orientation film (RP) established in the liquid crystal cell substrate, and the include angle with the transparency shaft (PA) of polarization of a polarizing element, it is still more desirable that they are 20 thru/or 70 degrees, and it is most desirable that they are 35 thru/or 55 degrees.

[0114] It is desirable that the direction where the absolute value of a retardation becomes the optical compensation sheet used for an OCB mold liquid crystal display or a HAN mold liquid crystal display with min does not exist in the direction of a normal in the field of an optical compensation sheet. The optical property of the optical compensation sheet used for an OCB mold liquid crystal display or a HAN mold liquid crystal display is also determined by arrangement with the optical property of an optical anisotropy layer, the optical property of a base material and an optical anisotropy layer, and a base material. Detail of those optical property is given below. As optical property, they are a retardation within a field (Re), and the retardation (Rth) of the thickness direction about each of (1) optical anisotropy layer, (2) base materials, and the whole (3) optical compensation sheet. It is important. In an OCB mold liquid crystal display or a HAN mold liquid crystal display, relative relation with the optical property (the retardation within a field and retardation of the thickness direction) of (4) liquid crystal cells is also still more important. The retardation within a field and the retardation of the thickness direction are the same as that of the definition of the cellulose ester film mentioned above. However, with an optical anisotropy layer and the whole optical compensation sheet, nx, ny, and nz in the definition mentioned above mean the principal indices of refraction within a field which satisfy  $nx > ny > nz$ .

[0115] In the mode which uses two optical compensation sheets, it is desirable to adjust the relation between the retardation within a field of an optical compensation sheet (Re3) and the retardation within a field of a liquid crystal cell (Re4) so that the following formula may be satisfied.

In the mode which uses one  $Re4 \cdot 20 \leq |Re3| \times 2 \leq Re4 + 20$  optical compensation sheet, it is desirable to adjust the relation between the retardation within a field of an optical compensation sheet (Re3) and the retardation within a field of a liquid crystal cell (Re4) so that the following formula may be satisfied.

$Re4 \cdot 20 \leq |Re3| \leq Re4 + 20$  [0116] (1) The range where the optical property of an optical anisotropy layer, (2) base materials, and (3) optical compensation sheet is desirable is shown collectively below. In addition, the unit of Re and Rth is nm. The figure 3 of the value of a base material and with a top in the figure 2 of the value of an optical anisotropy layer and with a top in the figure 1 with a top means the value of an optical compensation sheet, respectively. In addition, the desirable range of the retardation (Rth2) of the

thickness direction of a base material is as having given the definition as optical property of the cellulose ester film mentioned above. Moreover, when forming two or more base materials, the retardation within a field of the whole base material (Re2) is equivalent to the total value of the retardation within a field of each base material. Furthermore, the retardation within a field of an optical compensation sheet (Re3) is adjusted by relation with the retardation within a field of the liquid crystal cell mentioned above (Re4).

[0117]

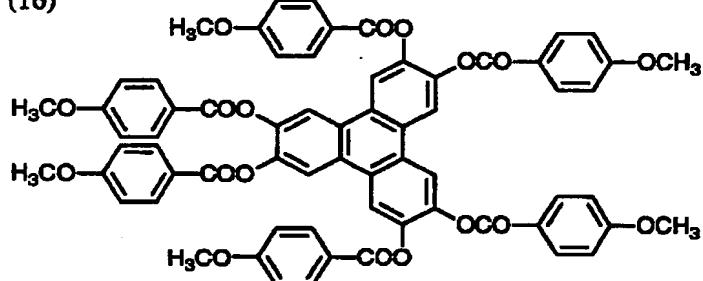
----- Desirable range The still more desirable range The most desirable range  
-----  $0 < |Re1| \leq 200$   $5 \leq |Re1| \leq 150$   $10 \leq |Re1| \leq 1000$   $\leq |Re2|$   
 $|Re2| \leq 200$   $5 \leq |Re2| \leq 150$   $10 \leq |Re2| \leq 1000$   $\leq |Re3| \leq 4.5$   $0 \leq |Re3| \leq 4$   $0 \leq |Re3| \leq 3.5$   
-----  $50 \leq |Rth1| \leq 1000$   $50 \leq |Rth1| \leq 800$   $100 \leq |Rth1| \leq 500$   $50 \leq |Rth3| \leq 1000$   
 $60 \leq |Rth3| \leq 500$   $100 \leq |Rth3| \leq 400$  ----- [0118]

[Example] In the [example 1] room temperature, 60.9% of cellulose acetate 45 weight section, the retardation rise agent (16) 0.59 weight section, the methylene chloride 232.72 weight section, the methanol 42.57 weight section, and the n-butanol 8.50 weight section were mixed whenever [ average acetylation ], and the solution (dope) was prepared. Using the band casting machine of 6m of effective length, the obtained solution (dope) was cast so that desiccation thickness might be set to 100 micrometers, and it dried. About the manufactured cellulose acetate film, the retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm was measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). A result is shown in the 1st table.

[0119]

[Formula 24]

(16)



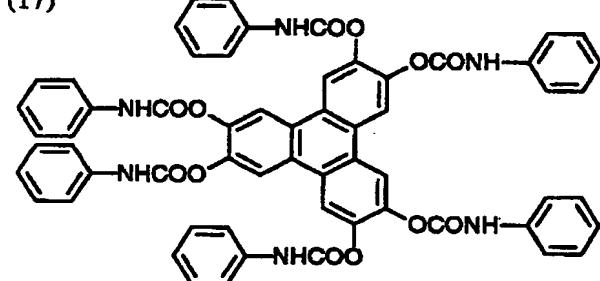
[0120] The film was manufactured and evaluated like the example 1 except having not added the [example 1 of comparison] retardation rise agent (16). A result is shown in the 1st table.

[0121] It replaced with the [examples 2-3] retardation rise agent (16), and except \*\*\*\* for tales doses, like the example 1, the film was manufactured and a retardation rise agent (17) and (18) were evaluated, respectively. A result is shown in the 1st table.

[0122]

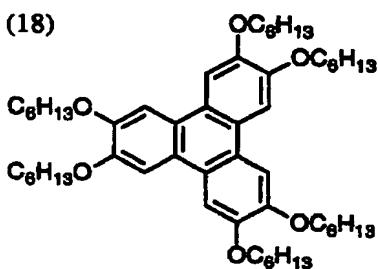
[Formula 25]

(17)



[0123]

[Formula 26]



[0124]

[Table 1]

1st table ----- film Retardation rise agent Retardation value (Rth550)

----- The example 1 of comparison Nothing 20nm Example 1 (16) 179nm Example 2 (17) 188nm Example 3 (18) 202nm ----- [0125] In the [example 4] room temperature,

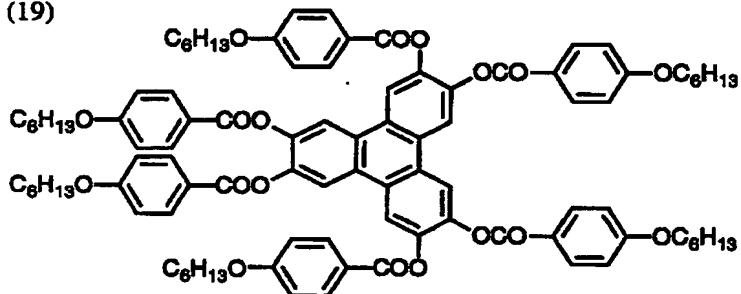
60.9% of cellulose acetate 45 weight section, the retardation rise agent (19) 0.68 weight section, the triphenyl phosphate (plasticizer) 2.75 weight section, the phosphoric-acid biphenyl diphenyl 2.20 weight section, the methylene chloride 232.72 weight section, the methanol 42.57 weight section, and the n-butanol 8.50 weight section were mixed whenever [ average acetylation ], and the solution (dope) was prepared.

[0126] Using the band casting machine of 6m of effective length, the obtained solution (dope) was cast so that desiccation thickness might be set to 100 micrometers, and it dried. About the manufactured cellulose acetate film, the retardation value (Rth550) of the thickness direction in the wavelength of 550nm was measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). Furthermore, the film front face was observed and the existence of bleed out was evaluated. A result is shown in the 2nd table.

[0127]

[Formula 27]

(19)



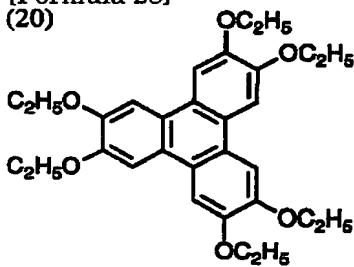
[0128] The film was manufactured and evaluated like the example 1 except having not added the [example 2 of comparison] retardation rise agent (19). A result is shown in the 2nd table.

[0129] It replaced with the [examples 5-6] retardation rise agent (19), and except \*\*\*\* for tales doses, like the example 1, the film was manufactured and a retardation rise agent (20) and (21) were evaluated, respectively. A result is shown in the 2nd table.

[0130]

[Formula 28]

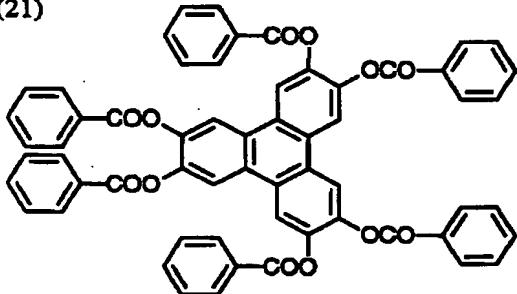
(20)



[0131]

[Formula 29]

(21)



[0132]

[Table 2]

The 2nd table ----- film Retardation rise agent Rth550 Bleed out  
----- The example 2 of comparison Nothing 50nm Nothing Example 4 (19) 120nm  
Nothing Example 5 (20) 110nm Nothing Example 6 (21) 160nm Nothing -----

[0133] [Example 7]

(Creation of a liquid crystal cell) The polyimide film was prepared in the glass substrate with an electrode (ITO) as orientation film, and rubbing processing was performed to it. Two obtained glass substrates were opposed by the arrangement which meets, the cel gap was set as 10 micrometers, liquid crystal (ZLI1132, Merck Co. make) was poured in, and the liquid crystal cell in OCB mode was created.

[0134] (Creation of a liquid crystal display) Two cellulose acetate films created in the example 4 have been arranged as an optical compensation sheet so that a liquid crystal cell may be pinched. The polarizing element has been arranged so that the whole may be inserted into the outside. When the electrical potential difference was impressed to the created liquid crystal display by 55Hz square wave, the clear image without coloring was obtained.

[0135] [Example 8]

(Base material of an optical compensation sheet) The cellulose acetate film created in the example 4 was used as a base material of an optical compensation sheet.

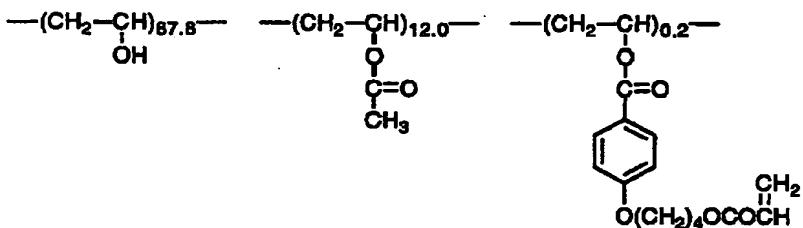
[0136] (Formation of the orientation film) It is coating liquid of the following presentation on a base material at a slide coating machine 25 ml/m<sup>2</sup> It applied. It dried for 150 seconds by 90 more-degree C warm air for 60 seconds by 60-degree C warm air. Next, rubbing processing was carried out on the film formed in the direction parallel to the direction of a lagging axis of a base material.

[0137]

----- orientation film coating liquid presentation ----- The following denaturation polyvinyl alcohol Ten weight sections Water The 371 weight sections Methanol The 119 weight sections Glutaraldehyde (cross linking agent) 0.5 weight sections ----- [0138]

[Formula 30]

変性ポリビニルアルコール



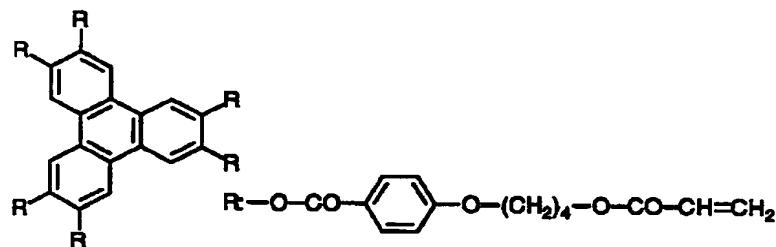
[0139] On the orientation film, the 1.8g of the following discotheque liquid crystallinity compounds, (Formation of an optical anisotropy layer) Ethyleneoxide conversion trimethylopropane triacrylate (V#360, product made from Osaka Organic chemistry) 0.2g, Cellulose-acetate-butylate (CAB 551-0.2, made in Eastman Chemical) 0.04g, The coating liquid which dissolved 0.06g (IRUGAKYUA 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 0.02g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of sensitizers in the 8.43g methyl ethyl ketone was applied with the wire bar of #2.5. This was stuck on the metaled frame, it heated for 2 minutes in the 130-degree C thermostat, and orientation of the discotheque liquid crystallinity compound was carried out. Next, UV irradiation was carried out for 1 minute using the 120 W/cm high-pressure mercury-vapor lamp at 130 degrees C, and the bridge was constructed in the discotheque liquid crystallinity compound. Then, it cooled radiationally to the room

temperature. Thus, the optical compensation sheet (1) was produced.

[0140]

[Formula 31]

ディスコティック液晶性化合物



[0141] (Evaluation of an optical compensation sheet) The thickness of an optical anisotropy layer was about 1.0 micrometers. When the retardation value of only an optical anisotropy layer was measured in accordance with the rubbing shaft, the direction where a retardation becomes 0 did not exist. The average tilt angle of the optical axis of an optical anisotropy layer, i.e., the include angle of the direction where a retardation serves as min, and the normal of a sheet, ( $\beta_1$ ) was 28 degrees. Moreover, the retardation of 13nm ( $R_{e1} = 13$ ) and the thickness direction of the retardation within a field was 35nm ( $R_{th1} = 35$ ). Using the microtome, it accompanied in the direction of rubbing, the optical compensation sheet (1) was cut perpendicularly, and the very thin perpendicular fragment (sample) was obtained. It is a sample OsO<sub>4</sub>. Into the ambient atmosphere, it was left for 48 hours and dyed. The dyeing sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), and the microphotography was obtained. With the dyeing sample, the acryloyl radical of said discotheque liquid crystallinity compound was dyed, and it accepted as an image of a photograph. As a result of examining this photograph, it was admitted that the disc-like structural unit of a discotheque liquid crystallinity compound leaned from the front face of a base material. Furthermore, the distance from a support surface followed the tilt angle on increasing, and was increasing it continuously.

[0142] (Creation of VA mode liquid crystal cell) In the 3 % of the weight water solution of polyvinyl alcohol, octadecyl dimethylammonium chloride (coupling agent) was added 1% of the weight. After carrying out the spin coat of this on the glass substrate with an ITO electrode and heat-treating it at 160 degrees C, rubbing processing was performed and the perpendicular orientation film was formed. Rubbing processing was carried out so that it might become an opposite direction in two glass substrates. Two glass substrates were opposed so that a cel gap (d) might be set to 5.5 micrometers. The liquid crystallinity compound (deltan:0.05) which uses an ester system and an ethane system as a principal component was poured into the cel gap, and VA mode liquid crystal cell was created. The product of delta n and d was 275nm.

[0143] (Creation of VA mold liquid crystal display) To VA mode liquid crystal cell, the optical compensation sheet (1) has been arranged so that a cel may be pinched and the optical anisotropy layer of two sheets and an optical compensation sheet and the glass substrate of a liquid crystal cell may meet. The direction of rubbing of the orientation film of VA mode liquid crystal cell and the direction of rubbing of the orientation film of an optical compensation sheet have been arranged so that it may become reverse parallel. The polarizing element has been arranged to the cross Nicol's prism at these both sides. The electrical potential difference was impressed by 55Hz square wave to VA mode liquid crystal cell. It considered as NB mode of black display 2V and white display 6V, and the ratio (a white display / black display) of permeability was made into the contrast ratio. The contrast ratio from the upper and lower sides and right and left was measured in the instrument (EZ-Contrast160D, product made from ELDIM). consequently, a transverse-plane contrast ratio -- 300 and an angle of visibility (include angle of the visual field from which a contrast ratio 10 is obtained) -- four directions -- as good a result as 70 degrees was obtained for all.

[0144] [Example 9]

(Base material of an optical compensation sheet) The cellulose acetate film created in the example 4 was used as a base material of an optical compensation sheet.

[0145] (Formation of the orientation film) It is coating liquid of the following presentation on a base material at a slide coating machine 25 ml/m<sup>2</sup> It applied. It dried for 2 minutes at 60 degrees C. Next, rubbing processing was carried out on the film formed in the direction parallel to the large direction of the principal indices of refraction within the field of a base material. For 150mm and a bearer rate, a part for 10m/and the wrapping include angle were [ the diameter of a rubbing roll / 6 degrees and the rubbing roll

rotational frequency of rubbing conditions ] 1200rpm.

[0146]

----- orientation film coating liquid presentation ----- 10-% of the weight water solution of the denaturation polyvinyl alcohol used in the example 8 24g Water 73g Methanol 23g 50-% of the weight water solution of glutaraldehyde (cross linking agent) 0.2g----- [0147] 1.8g of discotheque liquid crystallinity compounds used in the example 8 on the orientation film, (Formation of an optical anisotropy layer) Ethyleneoxide conversion trimethylolpropane triacrylate (V#360, product made from Osaka Organic chemistry) 0.2g, Cellulose-acetate-butylate (CAB 551-0.2, made in Eastman Chemical) 0.04g, Cellulose-acetate-butylate (CAB 531-1.0, made in Eastman Chemical) 0.01g, The coating liquid which dissolved 0.06g (IRUGAKYUA 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 0.02g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of sensitizers in the 3.4g methyl ethyl ketone was applied with the wire bar of #6. This was stuck on the metaled frame, it heated for 3 minutes in the 140-degree C thermostat, and orientation of the discotheque liquid crystallinity compound was carried out. Next, UV irradiation was carried out for 1 minute using the 120 W/cm high-pressure mercury-vapor lamp at 140 degrees C, and the bridge was constructed in the discotheque liquid crystallinity compound. Then, it cooled radiationally to the room temperature. Thus, the optical compensation sheet (2) was produced.

[0148] (Evaluation of an optical compensation sheet) The thickness of an optical anisotropy layer was 2.0 micrometers. When the retardation value of only an optical anisotropy layer was measured in accordance with the rubbing shaft, the direction where a retardation becomes 0 did not exist. When fitting [ the retardation value / with the simulation ], optically uniaxial [ negative ] has checked the hybrid orientation condition of changing to continuation from 4 degrees to 68 degrees, in the thickness direction. The retardation of 41nm (Re 1 = 41) and the thickness direction of the retardation within a field of an optical anisotropy layer was 135nm (Rth 1 = 135). Using the microtome, it accompanied in the direction of rubbing, the optical compensation sheet (2) was cut perpendicularly, and the very thin perpendicular fragment (sample) was obtained. It is a sample OsO4 Into the ambient atmosphere, it was left for 48 hours and dyed. The dyeing sample was observed with the transmission electron microscope (TEM), and the microphotography was obtained. With the dyeing sample, the acryloyl radical of said discotheque liquid crystallinity compound was dyed, and it accepted as an image of a photograph. As a result of examining this photograph, it was admitted that the disc-like structural unit of a discotheque liquid crystallinity compound leaned from the front face of a base material. Furthermore, the distance from a support surface followed the tilt angle on increasing, and was increasing it continuously.

[0149] (Creation of an OCB mode liquid crystal cell) The polyimide film was prepared as orientation film on the glass substrate with an ITO electrode, and rubbing processing was performed. Rubbing processing was carried out so that it might become an opposite direction in two glass substrates. Two glass substrates were opposed so that a cel gap (d) might be set to 8 micrometers. About the cel gap, deltan poured in the liquid crystallinity compound (ZLI1132, Merck Co. make) of 0.1396, and created the OCB mode liquid crystal cell. 1109nm and the retardation within a field of the product of delta n and d were 89nm (Re 4 = 89).

[0150] (Creation of an OCB mold liquid crystal display) To the OCB mode liquid crystal cell, the optical compensation sheet (2) has been arranged so that a cel may be pinched and the optical anisotropy layer of two sheets and an optical compensation sheet and the glass substrate of a liquid crystal cell may meet. The direction of rubbing of the orientation film of an OCB mode liquid crystal cell and the direction of rubbing of the orientation film of an optical compensation sheet have been arranged so that it may become reverse parallel. The polarizing element has been arranged to the cross Nicol's prism at these both sides. The electrical potential difference was impressed by 55Hz square wave to the OCB mode liquid crystal cell. It considered as NW mode of white display 2V and black display 6V, and the ratio (a white display / black display) of permeability was made into the contrast ratio. The contrast ratio from the upper and lower sides and right and left was measured in the instrument (LCD-5000, product made from Otsuka Electron). Consequently, as good a result as 67 degrees was obtained [ the upper angle of visibility (include angle of the visual field from which a contrast ratio 10 is obtained) / the lower angle of visibility ] for each angle of visibility on either side 59 degrees 80 degrees or more.

[0151] [Example 10]

(Creation of a HAN mode liquid crystal cell) The polyimide film was prepared as orientation film on the glass substrate with an ITO electrode, and rubbing processing was performed. Prepared one more glass substrate with an ITO electrode, silicon oxide was made to vapor-deposit, and the orientation film was formed. Two glass substrates were opposed so that a cel gap (d) might be set to 4 micrometers. About the cel gap, deltan poured in the liquid crystallinity compound (ZLI1132, Merck Co. make) of 0.1396, and

created the HAN mode liquid crystal cell. 558nm and the retardation within a field of the product of delta n and d were 44nm (Re 4 = 44).

[0152] (Creation of a HAN mold liquid crystal display) The optical compensation sheet (2) created in the example 9 to the screen side of a HAN mode liquid crystal cell has been arranged so that one sheet and an optical anisotropy layer may become a cel side. The direction of rubbing of the orientation film of a HAN mode liquid crystal cell and the direction of rubbing of the orientation film of an optical compensation sheet have been arranged so that it may become reverse parallel. On an optical compensation sheet, the polarizing element has been arranged so that the include angle of the transparency shaft of a polarizing element and the direction of rubbing of a liquid crystal cell may become 45 degrees. The diffusion plate has been arranged on a polarizing element. The mirror (reflecting plate) has been arranged in the opposite side of a HAN mode liquid crystal cell. From [ of the screen of the created HAN mold liquid crystal display ] the normal, the light source was placed in the direction leaned 20 degrees, and light was irradiated. To the HAN mode liquid crystal cell, the electrical potential difference was impressed by 55Hz square wave. It considered as NW mode of white display 2V and black display 6V, and the ratio (a white display / black display) of permeability was made into the contrast ratio. The contrast ratio from the upper and lower sides and right and left was measured in the instrument (bm-7, product made from TOPCON). Consequently, as good a result as 39 degrees was obtained [ the upper angle of visibility (include angle of the visual field from which a contrast ratio 10 is obtained) / the lower angle of visibility ] for each angle of visibility on either side 26 degrees 44 degrees.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of a common liquid crystal display.

[Drawing 2] It is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in VA mode at the time of no electrical-potential-difference impressing.

[Drawing 3] It is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in VA mode at the time of electrical-potential-difference impression.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram of the index ellipsoid which looks at the liquid crystal cell in VA mode which made the polarizing element arrangement at the cross Nicol's prism from [ of a cel substrate ] a normal, and is obtained.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing the refractive-index ellipse of a forward optically uniaxial liquid crystal cell, and the refractive-index ellipse of a negative optically uniaxial optical compensation sheet.

[Drawing 6] It is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in VA mode, and the optical compensation sheet of two sheets.

[Drawing 7] It is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in VA mode, and the optical compensation sheet of one sheet.

[Drawing 8] It is the cross section of the optical compensation sheet used for VA mold liquid crystal display.

[Drawing 9] It is the cross section of typical VA mold liquid crystal display.

[Drawing 10] It is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in OCB mode.

[Drawing 11] It is the sectional view showing typically the orientation of the liquid crystallinity compound in the liquid crystal cell in HAN mode.

[Drawing 12] It is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in OCB mode, and the optical anisotropy layer of the optical compensation sheet of two sheets.

[Drawing 13] It is the cross section showing the combination of the liquid crystal cell in HAN mode, and the optical anisotropy layer of the optical compensation sheet of one sheet.

[Drawing 14] It is the cross section of a typical OCB mold liquid crystal display.

[Drawing 15] It is the cross section of a typical HAN mold liquid crystal display.

#### [Description of Notations]

1 Surface Treatment Film

2a, 2b Protective coat of a polarizing element

3a, 3b Polarization film

4a, 4b Optical compensation sheet

5a, 5b Resin substrate of a liquid crystal cell

6a, 6b Transparent electrode layer

7 Liquid Crystal Layer

11 21 Upper substrate of a liquid crystal cell  
 12 22 Liquid crystallinity compound  
 13 23 Bottom substrate of a liquid crystal cell  
 14 24 The direction of a normal of a substrate  
 15, 25, 26 Direction leaned from the normal of a substrate  
 16a, 16b Direction to which light goes  
 27 Incident Light  
 28 Hikaru Idei  
 31a, 31b Transparency shaft of the polarizing element by the side of incidence  
 32a, 32b Transparency shaft of the polarizing element by the side of outgoing radiation  
 33a The refractive-index ellipse of the liquid crystal cell in VA mode at the time of no electrical-potential-difference impressing  
 33b The refractive-index ellipse of the liquid crystal cell in VA mode at the time of electrical-potential-difference impression  
 34 Orthographic Projection to Liquid Crystal Cell Substrate Side of Optical Axis of Liquid Crystal Molecule in Liquid Crystal Cell in VA Mode  
 41 Index Ellipsoid of Negative Optically Uniaxial Optical Compensation Sheet  
 41x, 41y The principal indices of refraction within the field in an optical compensation sheet  
 41z The principal indices of refraction of the thickness direction of an optical compensation sheet  
 42 Negative Optically Uniaxial Optical Compensation Sheet  
 43 Forward Optically Uniaxial Liquid Crystal Cell  
 44 Index Ellipsoid of Forward Optically Uniaxial Liquid Crystal Cell  
 44x, 44y Refractive index within a field parallel to a liquid crystal cell substrate  
 44z The refractive index of the thickness direction of a liquid crystal cell  
 50 60 Liquid crystal cell  
 51, 61, 73 Optical anisotropy layer  
 52, 62, 71 Base material  
 53, 54, 63, OC1, OC2, OC Optical compensation sheet  
 72 Orientation Film  
 73a, 73b, 73c Discotheque liquid crystallinity molecule  
 Pa, Pb, Pc Disk side of a discotheque liquid crystallinity molecule  
 71a, 71b, 71c Field parallel to the field of a base material  
 thetaaa, thetab, thetac Tilt angle  
 74 Normal of Base Material  
 75 R1, R2, R The direction of rubbing of the orientation film of an optical compensation sheet  
 VAC Liquid crystal cell in VA mode  
 OCBC Liquid crystal cell in OCB mode  
 HANC Liquid crystal cell in HAN mode  
 A, B Polarizing element  
 BL Back light  
 RP1, RP2, RP The direction of rubbing of the orientation film of a liquid crystal cell  
 PA Transparency shaft of polarization of a polarizing element A  
 PB Transparency shaft of polarization of a polarizing element B  
 RB Reflecting plate

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-275434  
(P2000-275434A)

(43)公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51)Int.Cl.  
G 02 B 5/30  
C 08 K 5/00  
C 08 L 1/00  
G 02 F 1/13363  
// C 07 D 213/16

識別記号

F I  
G 02 B 5/30  
C 08 K 5/00  
C 08 L 1/00  
G 02 F 1/1335  
C 07 D 213/16

テマコード(参考)  
2 H 0 4 9  
2 H 0 9 1  
4 C 0 2 2  
4 C 0 5 5  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-81891

(22)出願日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 松岡 光進

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 河田 憲

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

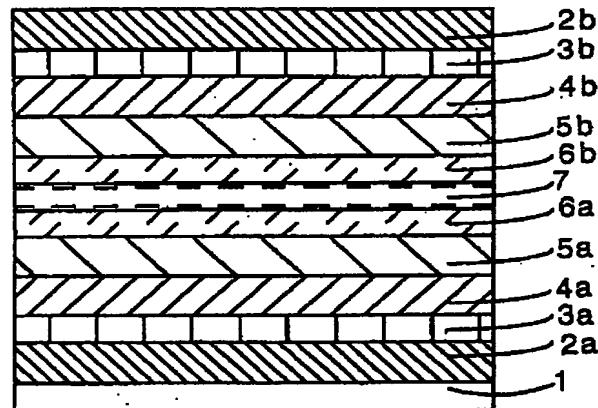
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤、光学補償シートおよび液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムを、液晶表示装置の光学補償シートとして使用する。

【解決手段】 トリフェニレン環を有する化合物を、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤として使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤。

【請求項2】 セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムからなる光学補償シート。

【請求項3】 セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムの上にディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層が設けられている光学補償シート。

【請求項4】 セルロースの低級脂肪酸エステルがセルロースアセテートである請求項2または3に記載の光学補償シート。

【請求項5】 セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムが、40乃至120μmの厚さを有する請求項2または3に記載の光学補償シート。

【請求項6】 二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した液晶表示装置であって、光学補償シートがセルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムからなることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項7】 セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムの液晶セル側に、ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層が設けられている請求項6に記載の液晶表示装置。

【請求項8】 液晶セルが、VAモード、OCBモードまたはHANモードの液晶セルである請求項6に記載の液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤、およびそれを用いた光学補償シートと液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム、特にセルロースアセテートフィルムは、その強韌性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いられてい

る。セルロースエステルフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースエステルフィルムは、液晶表示装置にも用いられている。セルロースエステルフィルムには、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される液晶表示装置の素子、例えば偏光素子の保護フィルムやカラーフィルターには、セルロースエステルフィルムを用いることが普通である。逆に、別の液晶表示装置の素子である光学補償シート（位相差フィルム）は、高いレターデーション値が要求される。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネットフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通である。合成ポリマーフィルムからなる光学補償シートとは別に、透明支持体上にディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている（特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載）。光学補償シートに

10 要求される高いレターデーション値は、ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層により達成する。これに対して、透明支持体には、高い光学的等方性（低いレターデーション値）が要求されるため、セルロースエステルフィルムが普通に用いられている。

【0003】従来のディスコティック液晶性分子を用いた光学補償シートは、主にTFT用のTN(Twisted Nematic)モードの液晶セルを光学補償するように設計されている。そのような光学補償シートを、VA(Vertically Aligned)モード、OCB(Optically Compensatory Bend)モードあるいはHAN(Hybrid Aligned Nematic)モードの液晶セルに用いても対応できない（光学補償できない）問題が生じる。そこで、光学補償シートの支持体も光学的異方性にして、ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層の光学的異方性と協調して、VAモード、OCBモードあるいはHANモードの液晶セルに対応する（光学補償する）ことが考えられる。ポリカーボネットフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムは、光学的異方性支持体として用いることができる。

20 40 しかし、そのような合成ポリマーフィルムは、支持体としての機能（物性や塗布層との親和性）が貧弱である。そのため、支持体としての機能が優れている（ただし、レターデーション値が低い）セルロースエステルフィルムとレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムとを貼り合わせた積層体を、光学的異方性支持体として用いることが望ましいとされる。以上のように光学補償シートのような、光学材料の技術分野では、光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースエステ

ルフィルムを使用することが一般的な原則である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、従来の一般的な原則を覆して、光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される用途に、セルロースエステルフィルムを使用することを検討した。セルロースエステルフィルムは、合成ポリマーフィルムと比較して、支持体としての機能が優れている。光学的異方性が高い（高いレターデーション値を有する）セルロースエステルフィルムが得られれば、光学的異方性が要求される光学補償シートの用途においても、セルロースエステルフィルムを使用することができる。ただし、従来の技術では、レターデーション値が低いセルロースエステルフィルムが優れたセルロースエステルフィルムであるとされていた。そのため、セルロースエステルフィルムのレターデーション値を低くする手段については詳細に検討されていても、レターデーション値を高くする手段についてはほとんど検討されていなかった。

【0005】そこで、本発明者は、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムのレターデーションを上昇させる機能を有する化合物（レターデーション上昇剤）について、研究および調査を行った。本発明の目的は、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤を提供することである。また、本発明の目的は、レターデーション値が高いセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムを用いた光学補償シートを提供することでもある。さらに、本発明の目的は、支持体としての性質が優れたセルロースエステルフィルムを光学補償シートとして使用した液晶表示装置を提供することでもある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)のセルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤、下記(2)～(5)の光学補償シートおよび下記(6)～(8)の液晶表示装置により達成された。

(1) トリフェニレン環を有する化合物からなるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤。

【0007】(2) セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムからなる光学補償シート。

(3) セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムの上にディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層が設けられている光学補償シート。

けられている光学補償シート。

(4) セルロースの低級脂肪酸エステルがセルロースアセテートである(2)または(3)に記載の光学補償シート。

(5) セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムが、40乃至120μmの厚さを有する(2)または(3)に記載の光学補償シート。

【0008】(6) 二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した液晶表示装置であって、光学補償シートがセルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部含み、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムからなることを特徴とする液晶表示装置。

(7) セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムの液晶セル側に、ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層が設けられている請求項6に記載の液晶表示装置。

(8) 液晶セルが、VAモード、OCBモードまたはHANモードの液晶セルである請求項6に記載の液晶表示装置。

【0009】

【発明の効果】本発明者の研究により、トリフェニレン環を有する化合物は、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムのレターデーションを上昇させる機能を有することが判明した。セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、トリフェニレン環を有する化合物を0.01乃至20重量部添加すると、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )が70乃至400nmであるセルロースの低級脂肪酸エステルフィルムが得られる。このような高いレターデーション値を有するセルロースエステルフィルムは、そのまま光学補償シートとして液晶表示装置に用いることができる。また、支持体上にディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層が設けられている光学補償シートにおいて、高いレターデーション値を有するセルロースエス

テルフィルムを支持体として用いることもできる。高いレターデーション値を有するセルロースエステルフィルムを支持体とし、その上にディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートは、VA(Vertically Aligned)型、OCB(Optically Compensatory Bend)型またはHAN(Hybrid Aligned Nematic)型の液晶表示装置に、特に有利に用いることができる。

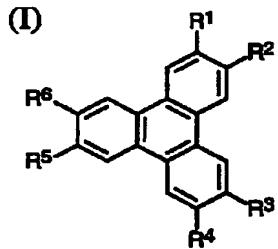
【0010】

【発明の実施の形態】 [レターデーション上昇剤] 本発明では、トリフェニレン環を有する化合物を、セルロ-

スの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤として使用する。本明細書において、「セルロースの低級脂肪酸エステルフィルム用レターデーション上昇剤」とは、ブリードアウトのような多量添加による問題を生じない範囲の量で使用した場合に、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムのレターデーション（具体的には、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値=R<sub>th</sub><sup>550</sup>）を、無添加の場合の2倍以上（通常は、2倍乃至10倍）に上昇させる機能を有する化合物を意味する。レターデーションが充分に上昇し、多量添加による問題を生じない範囲の量は、一般に、セルロースの低級脂肪酸エステル100重量部に対して、0.01乃至2.0重量部である。レターデーション上昇剤の使用により得られる、セルロースの低級脂肪酸エステルフィルムの波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値は、一般に7.0乃至40.0nmである。トリフェニレン環を有する化合物は、下記式(I)で表される化合物であることが好ましい。

【0011】

【化1】



【0012】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ、スルホ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、-O-R<sup>11</sup>、-S-R<sup>12</sup>、-CO-R<sup>13</sup>、-O-CO-R<sup>14</sup>、-CO-O-R<sup>15</sup>、-O-CO-O-R<sup>16</sup>、-NR<sup>17</sup>-R<sup>18</sup>、-CO-NR<sup>19</sup>-R<sup>20</sup>、-NR<sup>21</sup>-CO-R<sup>22</sup>、-O-CO-NR<sup>23</sup>-R<sup>24</sup>、-SiR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>R<sup>27</sup>、-OSiR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>R<sup>30</sup>、-SCo-R<sup>31</sup>、-O-SO<sub>2</sub>-R<sup>32</sup>、-SO<sub>2</sub>-R<sup>33</sup>、-NR<sup>34</sup>-CO-O-R<sup>35</sup>、-SO<sub>2</sub>-R<sup>36</sup>または-NR<sup>37</sup>-CO-NR<sup>38</sup>-R<sup>39</sup>であつて、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>およびR<sup>39</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基であり；そして、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、-O-R<sup>11</sup>、-S-R<sup>12</sup>、-O-CO-R<sup>14</sup>、-O-CO-O-R<sup>16</sup>、-NR<sup>17</sup>-R<sup>18</sup>、-NR<sup>21</sup>-CO-R<sup>22</sup>または-O-CO-NR<sup>23</sup>-R<sup>24</sup>であることが好ましく、-O-R<sup>11</sup>、-S-R<sup>12</sup>、-O-CO-R<sup>14</sup>、-O-CO-O-

-R<sup>16</sup>または-O-CO-NR<sup>23</sup>-R<sup>24</sup>であることがより好ましく、-O-R<sup>11</sup>または-O-CO-R<sup>14</sup>であることがさらに好ましく、-O-CO-R<sup>14</sup>であることが最も好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>およびR<sup>39</sup>は、水素原子、脂肪族基または芳香族基であることが好ましい。

10 -O-CO-R<sup>14</sup>のR<sup>14</sup>は、芳香族基であることが最も好ましい。式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一の基であることが好ましい。

【0013】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、置換アルキル基、置換アルケニル基および置換アルキニル基を意味する。アルキル基は、環状（シクロアルキル基）であつてもよい。また、アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがさらに好ましく、1乃至10であることが最も好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、i-ブロピル、ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、ヘキシル、オクチル、t-オクチル、ドデシルおよびテトラコシルが含まれる。アルケニル基は、環状（シクロアルケニル基）であつてもよい。また、アルケニル基は、分岐を有していてもよい。アルケニル基は、二つ以上の二重結合を有していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、2乃至20であることがさらに好ましく、2乃至10であることが最も好ましい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび3-ヘプテニルが含まれる。アルキニル基は、環状（シクロアルキニル基）であつてもよい。また、アルキニル基は、分岐を有していてもよい。アルキニル基は、二つ以上の三重結合を有していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、2乃至20であることがさらに好ましく、2乃至10であることが最も好ましい。アルキニル基の例には、エチニル、2-ブロピニル、1-ペンチニルおよび2,4-オクタジイニルが含まれる。

30 30 【0014】置換アルキル基、置換アルケニル基および置換アルキニル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ニトロ、スルホ、芳香族基、複素環基、-O-R<sup>41</sup>、-S-R<sup>42</sup>、-CO-R<sup>43</sup>、-O-CO-R<sup>44</sup>、-CO-O-R<sup>45</sup>、-O-CO-O-R<sup>46</sup>、-NR<sup>47</sup>-R<sup>48</sup>、-CO-NR<sup>49</sup>-R<sup>50</sup>、-NR<sup>51</sup>-CO-R<sup>52</sup>、-O-CO-NR<sup>53</sup>-R<sup>54</sup>、-SiR<sup>55</sup>-R<sup>56</sup>-R<sup>57</sup>-R<sup>58</sup>および-O-SiR<sup>59</sup>-R<sup>60</sup>-R<sup>61</sup>-R<sup>62</sup>が含まれる。R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>、R<sup>47</sup>、R<sup>48</sup>、R<sup>49</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup>、R<sup>58</sup>、R<sup>59</sup>、R<sup>60</sup>、R<sup>61</sup>およびR<sup>62</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、

芳香族基または複素環基である。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。置換アルキル基の例には、ベンジル、フェネチル、2-メトキシエチル、エトキシメチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシメチル、2-カルボキシエチル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル、4-アクリロイルオキシブチル、トリクロロメチルおよびパーフルオロベンチルが含まれる。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。置換アルケニル基の例には、スチリルおよび4-メトキシスチリルが含まれる。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。置換アルキニル基の例には、4-ブトキシフェニルエチニル、4-プロピルフェニルエチニルおよびトリメチルシリルエチニルが含まれる。

【0015】本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがさらに好ましく、6乃至10であることが最も好ましい。アリール基の例には、フェニル、1-ナフチルおよび2-ナフチルが含まれる。置換アリール基の置換基の例には、ハログン原子、ニトロ、スルホ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、-O-R<sup>n</sup>、-S-R<sup>72</sup>、-CO-R<sup>73</sup>、-O-CO-R<sup>74</sup>、-CO-O-R<sup>75</sup>、-O-CO-O-R<sup>76</sup>、-NR<sup>77</sup>R<sup>78</sup>、-CO-NR<sup>79</sup>R<sup>80</sup>、-NR<sup>81</sup>-CO-R<sup>82</sup>、-O-CO-NR<sup>83</sup>R<sup>84</sup>、-SiR<sup>85</sup>R<sup>86</sup>R<sup>87</sup>R<sup>88</sup>および-O-SiR<sup>89</sup>R<sup>90</sup>R<sup>91</sup>R<sup>92</sup>が含まれる。R<sup>71</sup>、R<sup>72</sup>、R<sup>73</sup>、R<sup>74</sup>、R<sup>75</sup>、R<sup>76</sup>、R<sup>77</sup>、R<sup>78</sup>、R<sup>79</sup>、R<sup>80</sup>、R<sup>81</sup>、R<sup>82</sup>、R<sup>83</sup>、R<sup>84</sup>、R<sup>85</sup>、R<sup>86</sup>、R<sup>87</sup>、R<sup>88</sup>、R<sup>89</sup>、R<sup>90</sup>、R<sup>91</sup>およびR<sup>92</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。

【0016】置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の例には、p-ビフェニル、4-フェニルエチニルフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2-エトキシフェニル、3-エトキシフェニル、4-エトキシフェニル、2-プロポキシフェニル、3-プロポキシフェニル、4-プロポキシフェニル、2-ブトキシフェニル、3-ブトキシフェニル、4-ブトキシフェニル、2-ヘキシルオキシフェニル、3-ヘキシルオキシフェニル、4-ヘキシルオキシフェニル、2-オクチルオキシフェニル、3-オクチルオキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、2-ドデシルオキシフェニル、3-ドデシルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニル、2-テトラコシルオキシフェニル、3-テトラコシルオキシフェニル、4-テトラコシルオキシフェニル、3、4-ジメトキシフェニル、3、4-ジエトキシフェニル、2、4-ジメトキシフェニル、2、4-ジエトキシ

フェニル、2、4-ジヘキシルオキシフェニル、3、5-ジメトキシフェニル、3、5-ジヘキシルオキシフェニル、3、4、5-トリメトキシフェニル、3、4、5-トリエトキシフェニル、3、4、5-トリヘキシルオキシフェニル、2、4、6-トリメトキシフェニル、2、4、6-トリヘキシルオキシフェニル、2-フルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2-クロロフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル、2-ブロモフェニル、3-ブロモフェニル、4-ブロモフェニル、3、4-ジフルオロフェニル、3、4-ジプロモフェニル、2、4-ジフルオロフェニル、2、4-ジプロモフェニル、3、5-ジフルオロフェニル、3、5-ジクロロフェニル、3、5-ジブロモフェニル、3、4、5-トリフルオロフェニル、3、4、5-トリクロロフェニル、3、4、5-トリブロモフェニル、2、4、6-トリフルオロフェニル、2、4、6-トリクロロフェニル、3、4、5-トリブロモフェニル、2-ヨードフェニル、3-ヨードフェニル、4-ヨードフェニル、2-ホルミルフェニル、3-ホルミルフェニル、4-ホルミルフェニル、2-ベンゾイルフェニル、3-ベンゾイルフェニル、4-ベンゾイルフェニル、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2-エチルフェニル、3-エチルフェニル、4-エチルフェニル、2-(2-メトキシエトキシ)フェニル、3-(2-メトキシエトキシ)フェニル、4-(2-メトキシエトキシ)フェニル、2-エトキシカルボニルフェニル、3-エトキシカルボニルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、2-ベンゾイルオキシフェニル、3-ベンゾイルオキシフェニルおよび4-ベンゾイルオキシフェニルが含まれる。

【0017】本明細書において、複素環基は置換基を有していてもよい。複素環基の複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。複素環基の複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

40 複素環のヘテロ原子の例には、B、N、O、S、SeおよびTeが含まれる。複素環基の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー-1、3-ジオキソラン環および1、3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびキノリン環が含まれる。複素環基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同じである。

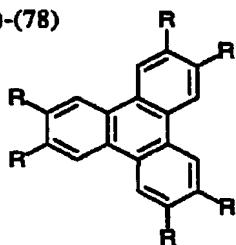
【0018】トリフェニレン環を有する化合物の分子量は、300乃至2000であることが好ましい。化合物

の沸点は、260°C以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG/DTA 100、セイコー電子工業（株）製）を用いて測定できる。以下に、トリフェニレン環を有する化合物の具体例を示す。なお、各例に示す複数のRは、同一の基を意味する。Rの定義は、具体例番号と共に式の後に示す。

【0019】

【化2】

(1)-(78)



【0020】 (1) フルオロ

- (2) クロロ
- (3) プロモ
- (4) ホルミル
- (5) ベンゾイル
- (6) カルボキシル
- (7) ブチルアミノ
- (8) ジベンジルアミノ
- (9) トリメチルシリルオキシ
- (10) 1-ペンチニル

【0021】 (11) エトキシカルボニル

- (12) 2-ヒドロキシエトキシカルボニル
- (13) フェノキシカルボニル
- (14) N-フェニルカルバモイル
- (15) N, N-ジエチルカルバモイル
- (16) 4-メトキシベンゾイルオキシ
- (17) N-フェニルカルバモイルオキシ
- (18) ヘキシルオキシ
- (19) 4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ
- (20) エトキシ

【0022】 (21) ベンゾイルオキシ

- (22) m-ドデシルオキシフェニルチオ
  - (23) t-オクチルチオ
  - (24) p-フルオロベンゾイルチオ
  - (25) イソブチリルチオ
  - (26) p-メチルベンゼンスルフィニル
  - (27) エタンスルフィニル
  - (28) ベンゼンスルホニル
  - (29) メタンスルホニル
  - (30) 2-メトキシエトキシ
- 【0023】 (31) プロポキシ、  
(32) 2-ヒドロキシエトキシ  
(33) 2-カルボキシエトキシ  
(34) 3-ヘプテニルオキシ

(35) 2-フェニルエトキシ

(36) トリクロロメトキシ

(37) 2-プロピニルオキシ

(38) 2, 4-オクタジイニルオキシ

(39) パーフルオロベンチルオキシ

(40) エトキシカルボニルメトキシ

【0024】 (41) p-メトキシフェノキシ

(42) m-エトキシフェノキシ

(43) o-クロロフェノキシ

(44) m-デシルオキシフェノキシ

(45) 4-ビリジルオキシ

(46) ペンタフルオロベンゾイルオキシ

(47) p-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ

(48) 1-ナフトイルオキシ

(49) 2-ナフトイルオキシ

(50) 5-イミダゾールカルボニルオキシ

【0025】 (51) o-フェノキシカルボニルベンゾイルオキシ

(52) m- (2-メトキシエトキシ) ベンゾイルオキシ

(53) o-カルボキシベンゾイルオキシ

(54) p-ホルミルベンゾイルオキシ

(55) m-エトキシカルボニルベンゾイルオキシ

(56) p-ビラロイルベンゾイルオキシ

(57) プロピオニルオキシ

(58) フェニルアセトキシ

(59) シンナモイルオキシ

(60) ヒドロキシアセトキシ

【0026】 (61) エトキシカルボニルアセトキシ

(62) m-ブトキシフェニルプロピオロイルオキシ

(63) プロピオロイルオキシ

(64) トリメチルシリルプロピオロイルオキシ

(65) 4-オクテノイルオキシ

(66) 3-ヒドロキシプロピオニルオキシ

(67) 2-メトキシエトキシアセトキシ

(68) パーフルオロブチリルオキシ

(69) メタンスルホニルオキシ

(70) p-トルエンスルホニルオキシ

【0027】 (71) トリエチルシリル

(72) m-ブトキシフェノキシカルボニルアミノ

(73) ヘキシル

(74) フェニル

(75) 4-ビリジル

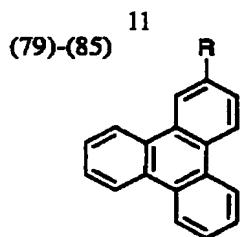
(76) ベンジルオキシカルボニルオキシ

(77) m-クロロベンズアミド

(78) 4-メチルアニリノ

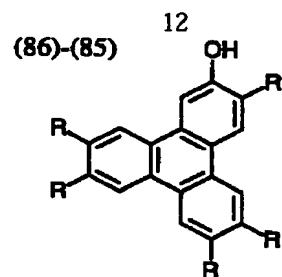
【0028】

【化3】



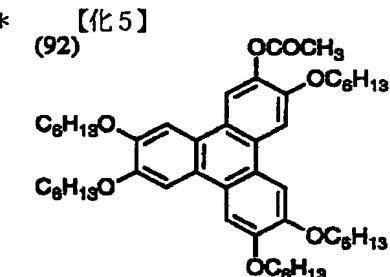
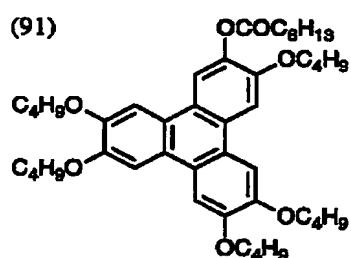
(7)

\*

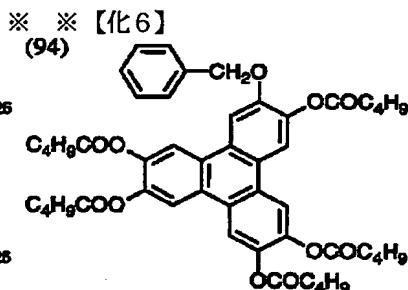
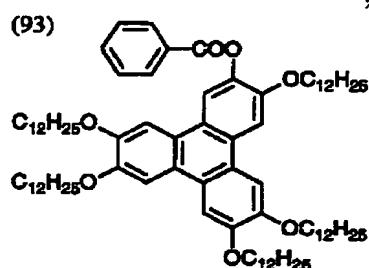


- 【0029】 (79) ニトロ  
 (80) スルホ  
 (81) ホルミル  
 (82) カルボキシル  
 (83) メトキシカルボニル  
 (84) ベンジルオキシカルボニル  
 (85) フェノキシカルボニル  
 【0030】  
 【化4】

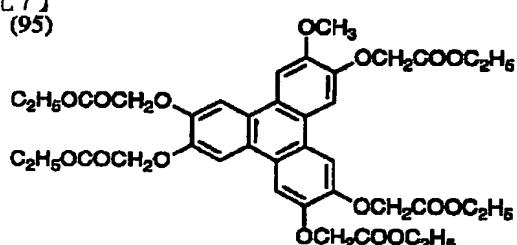
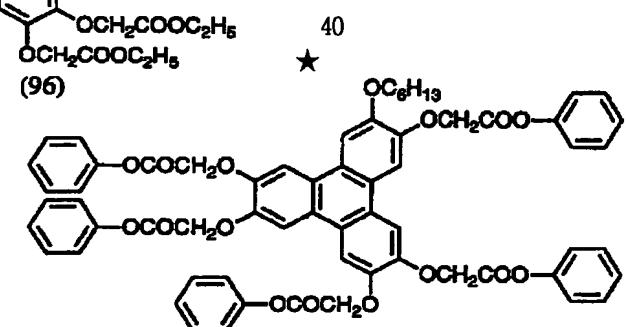
- 【0031】 (86) プトキシ  
 (87) ヘキシリオキシ  
 (88) ドデシルオキシ  
 (89) ヘキサノイルオキシ  
 (90) カルボキシメトキシ  
 【0032】  
 【化5】



【0033】

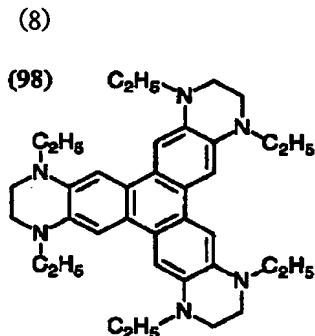
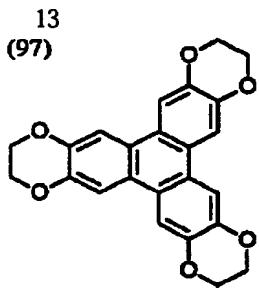


【0034】

【化7】  
 (95)★【0035】  
 【化8】

【0036】

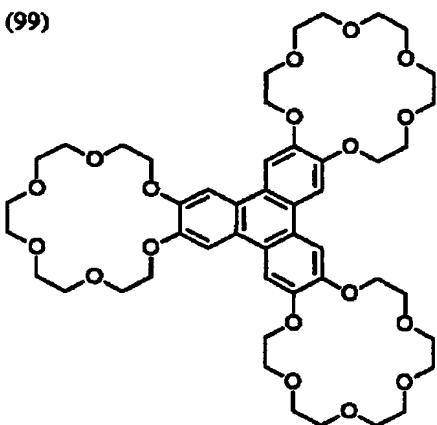
50 【化9】



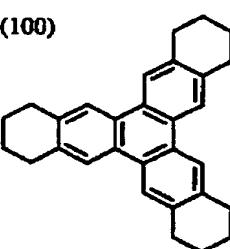
【0037】

\*10\* 【化10】

(99)



(100)



【0038】二種類以上のトリフェニレン環を有する化合物を、レターデーション上昇剤として併用してもよい。

【0039】【セルロースの低級脂肪酸エステル】低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートの平均酢化度（アセチル化度）は、55.0%以上62.5%未満であることが好ましい。フィルムの物性の観点では、平均酢化度は、58.0%以上62.5%未満であることがさらに好ましい。ただし、平均酢化度が55.0%以上58.0%未満（好ましくは57.0%以上58.0%未満）であるセルロースアセテートを用いると、非常に高いレターデーション値のフィルムを製造することができる。

【0040】酢化度とは、セルロース単位重量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーキューションクロマトグラフィーによるMw/M

n（Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

【0041】【フィルムのレターデーション値】セルロースエステルフィルムの厚み方向のレターデーション値は、厚み方向の複屈折率にフィルムの厚みを乗じた値である。具体的には、測定光の入射方向をフィルム膜面に対して鉛直方向として、遅相軸を基準とする面内レターデーションの測定結果と、入射方向をフィルム膜面に対する鉛直方向に対して傾斜させた測定結果から外挿して求める。測定は、エリプソメーター（例えば、M-150：日本分光（株）製）を用いて実施できる。厚み方向のレターデーション値（Rth）と面内レターデーション値（Re）とは、それぞれ下記式（1）および（2）に従って算出する。

【0042】式（1）

$$\text{厚み方向のレターデーション値 (Rth)} = \{ (nx + ny) / 2 - nz \} \times d$$

式（2）

$$\text{面内レターデーション値 (Re)} = (nx - ny) \times d$$

式中、nxはフィルム平面内のx方向の屈折率であり、nyはフィルム平面内のy方向の屈折率であり、nzはフィルム面に垂直な方向の屈折率であり、そしてdはフィルムの厚み（nm）である。本発明では、フィルムの波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値

( $R_{th}^{550}$ ) を、70乃至400nmに調整する。厚み方向のレターデーション値は、100乃至400nmであることが好ましく、150乃至400nmであることがより好ましく、200乃至400nmであることがさらに好ましく、200乃至300nmであることがさらに好ましく、200乃至250nmであることが最も好ましい。なお、厚み方向の複屈折率 { $(n_x + n_y) / 2 - nz$ } は、 $7 \times 10^{-4}$  乃至  $4 \times 10^{-3}$  であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  乃至  $4 \times 10^{-3}$  であることがより好ましく、 $1.5 \times 10^{-3}$  乃至  $4 \times 10^{-3}$  であることがさらに好ましく、 $2 \times 10^{-3}$  乃至  $4 \times 10^{-3}$  であることがさらにまた好ましく、 $2 \times 10^{-3}$  乃至  $3 \times 10^{-3}$  であることが最も好ましく、 $2 \times 10^{-3}$  乃至  $2.5 \times 10^{-3}$  であることが特に好ましい。

【0043】また、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )を基準値(=1)とする $R_{th}$ の分布の傾き(a)の絶対値は、0.0012未満であることが好ましい。 $R_{th}$ の分布の傾き(a)は、波長400nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{400}$ )、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )および波長700nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{700}$ )の三点の測定データから、下記式(3)に従って算出する。

式(3)

$$R_{th}\text{の分布の傾き}(a) = |R_{th}^{700} - R_{th}^{400}| / 300 R_{th}^{550}$$

従って、 $R_{th}^{400}$ 、 $R_{th}^{550}$ および $R_{th}^{700}$ は、下記式(11)を満足することが好ましい。

式(11)

$$|R_{th}^{700} - R_{th}^{400}| / 300 R_{th}^{550} < 0.001$$

2

$R_{th}^{400}$ 、 $R_{th}^{550}$ および $R_{th}^{700}$ は、下記式(13)を満足することがより好ましい。

式(13)

$$-0.0012 < (R_{th}^{700} - R_{th}^{400}) / 300 R_{th}^{550} < 0.0006$$

【0044】さらに、波長550nmにおける面内レターデーション値( $R_e^{550}$ )を基準値(=1)とする $R_e$ の分布の傾き(b)の絶対値は、0.002未満であることが好ましい。 $R_e$ の分布の傾き(b)は、波長400nmにおける面内レターデーション値( $R_e^{400}$ )、波長550nmにおける面内レターデーション値( $R_e^{550}$ )および波長700nmにおける面内レターデーション値( $R_e^{700}$ )の三点の測定データから、下記式(4)に従って算出する。

式(4)

$$R_e\text{の分布の傾き}(b) = |R_e^{700} - R_e^{400}| / 300 R_e^{550}$$

従って、 $R_e^{400}$ 、 $R_e^{550}$ および $R_e^{700}$ は、下記式(12)を満足することが好ましい。

式(12)

$$|R_e^{700} - R_e^{400}| / 300 R_e^{550} < 0.002$$

$R_e^{400}$ 、 $R_e^{550}$ および $R_e^{700}$ は、下記式(13)を満足することがより好ましい。

式(13)

$$-0.002 < (R_{th}^{700} - R_{th}^{400}) / 300 R_{th}^{550} < 0.001$$

【0045】[有機溶媒] 本発明では、ソルベントキャスト法によりセルロースエステルフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースエステルを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0046】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジェチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブロキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

【0047】二種類以上の有機溶媒を混合して用いてよい。特に好ましい有機溶媒は、互いに異なる三種類の溶媒の混合溶媒であって、第1の溶媒が3乃至12のエ

ーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれ、第2の溶媒が炭素原子数が1乃至5の直鎖状一価アルコールから選ばれ、そして第3の溶媒が沸点が30乃至170℃のアルコールおよび沸点が30乃至170℃の炭化水素から選ばれる。第1の溶媒のエーテル、ケトン、エステルおよびハログン化炭化水素については、前述した通りである。第2の溶媒は、炭素原子数が1乃至5の直鎖状一価アルコールから選ばれる。アルコールの水酸基は、炭化水素直鎖の末端に結合してもよいし(第一級アルコール)、中間に結合してもよい(第二級アルコール)。第2の溶媒は、具体的には、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノールおよび3-ペントノールから選ばれる。直鎖状一価アルコールの炭素原子数は、1乃至4であることが好ましく、1乃至3であることがさらに好ましく、1または2であることが最も好ましい。エタノールが特に好ましく用いられる。

【0048】第3の溶媒は、沸点が30乃至170℃のアルコールおよび沸点が30乃至170℃の炭化水素から選ばれる。アルコールは一価であることが好ましい。アルコールの炭化水素部分は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。炭化水素部分は、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール(沸点：64.65℃)、エタノール(78.325℃)、1-ブロパノール(97.15℃)、2-ブロパノール(82.4℃)、1-ブタノール(117.9℃)、2-ブタノール(99.5℃)、t-ブタノール(82.45℃)、1-ペントノール(137.5℃)、2-メチル-2-ブタノール(101.9℃)およびシクロヘキサンオール(161℃)が含まれる。

【0049】アルコールについては、前記第2の溶媒の定義と重複するが、第2の溶媒として使用するアルコールとは異なる種類のアルコールであれば、第3の溶媒として使用できる。例えば、第2の溶媒として、エタノールを使用する場合は、第2の溶媒の定義に含まれる他のアルコール(メタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノールまたは3-ペントノール)を第3の溶媒として使用してもよい。炭化水素は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン(沸点：80.7℃)、ヘキサン(69℃)、ベンゼン(80.1℃)、トルエン(110.6℃)およびキレン(138.4～144.4℃)が含まれる。

10

20

30

40

50

【0050】三種混合溶媒中には、第1の溶媒が50乃至95重量%含まれることが好ましく、60乃至92重量%含まれることがより好ましく、65乃至90重量%含まれることが更に好ましく、70乃至88重量%含まれることが最も好ましい。第2の溶媒は、1乃至30重量%含まれることが好ましく、2乃至27重量%含まれることがより好ましく、3乃至24重量%含まれることがさらに好ましく、4乃至22重量%含まれることが最も好ましい。第3の溶媒は、1乃至30重量%含まれることが好ましく、2乃至27重量%含まれることがより好ましく、3乃至24重量%含まれることがさらに好ましく、4乃至22重量%含まれることが最も好ましい。さらに他の有機溶媒を併用して、四種以上の混合溶媒としてもよい。四種以上の混合溶媒を用いる場合の4番目以降の溶媒も、前述した三種類の溶媒から選択することが好ましい。前述した三種類の溶媒以外の溶媒して、炭素原子数が3乃至12のエーテル類(例、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール)やニトロメタンを併用してもよい。

【0051】【溶液の調製(一般的な方法)】本発明では、冷却溶解法を採用せずに、一般的な方法で溶液を調製することができる。一般的な方法とは、0℃以上の温度(常温または高温)で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。セルロースエステルの量は、得られる溶液中に10乃至40重量%含まれるように調整する。セルロースエステルの量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。有機溶媒(主溶媒)中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温(0乃至40℃)でセルロースエステルと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースエステルと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0052】各成分は予め粗混合してから容器に入れてよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好

ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0053】[溶液の調製(冷却溶解法)] 冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒(ハロゲン化炭化水素以外の有機溶媒)中にも、セルロースエスチルを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースエスチルを溶解できる溶媒(例えば、ハロゲン化炭化水素)であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースエスチルを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースエスチルの量は、この混合物中に10乃至40重量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースエスチルの量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0054】次に、混合物を-100乃至-10℃(好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃)に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75℃)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30乃至-20℃)中で実施できる。このように冷却すると、セルロースエスチルと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0055】さらに、これを0乃至200℃(好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃)に加温すると、有機溶媒中にセルロースエスチルが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましい

が、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

10 【0056】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加压し、加温時の減压すると、溶解時間を短縮することができる。加压および減压を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート(酢化度: 60.9%、粘度平均重合度: 299)を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20重量%の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、33℃近傍にソル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

20 【0057】[フィルムの製造] 調製したセルロースエスチル溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりセルロースエスチルフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が1.8乃至3.5%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英國特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度におい

てドープがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液（ドープ）は、この条件を満足する。製造するフィルムの厚さは、40乃至120μmであること好ましく、70乃至100μmであることがさらに好ましい。

【0058】[フィルムの添加剤] セルロースエステルフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosフェート（T P P）およびトリケレジルホスフェート（T C P）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（D M P）、ジエチルフタレート（D E P）、ジブチルフタレート（D B P）、ジオクチルフタレート（D O P）、ジフェニルフタレート（D P P）およびジエチルヘキシルフタレート（D E H P）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（O A C T E）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（O A C T B）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（D M P、D E P、D B P、D O P、D P P、D E H P）が好ましく用いられる。D E PおよびD P Pが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25重量%であることが好ましく、1乃至20重量%であることがさらに好ましく、3乃至15重量%であることが最も好ましい。

【0059】セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1重量%であることが好ましく、0.01乃至0.2重量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01重量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1重量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（B H T）を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。なお、平均酢化度が55.0乃至58.0%であるセルロースアセテートは、平均酢化度が58.0%以上であるセルローストリニアセテートと比較して、調製した溶液の安定性や製造したフィルムの物性が劣るとの

欠点がある。しかし、上記のような劣化防止剤、特にブチル化ヒドロキシトルエン（B H T）のような酸化防止剤を用いることで、この欠点を実質的に解消することが可能である。

【0060】[一般的な液晶表示装置の構成] セルロースエステルフィルムは、様々な用途で用いることができる。本発明のセルロースエステルフィルムは、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。本発明のセルロースエステルフィルムには、厚み方向のレターデーション値が高いとの特徴があるため、フィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。一般的な液晶表示装置の構成について、図1を参照しながら説明する。

【0061】図1は、一般的な液晶表示装置の断面模式図である。液晶層（7）は、樹脂基板（5 a、5 b）の間に設ける。樹脂基板（5 a、5 b）の液晶側には、透明電極層（6 a、6 b）が設けられる。以上の液晶層、樹脂基板および透明電極（5～7）が液晶セルを構成する。液晶セルの上下に、光学補償シート（4 a、4 b）が接着されている。本発明のセルロースエステルフィルムは、この光学補償シート（4 a、4 b）として用いることができる。なお、光学補償シート（4 a、4 b）は、偏光膜（3 a、3 b）の保護膜（2 a、2 b）が設けられていない側を保護する機能も有している。光学補償シート（4 aと4 b）の上下には、偏光素子（2 a、2 b、3 a、3 b）が設けられている。偏光素子は、保護膜（2 a、2 b）および偏光膜（3 a、3 b）からなる。図1に示す液晶表示装置では、さらに片側の偏光素子の上に表面処理膜（1）が設けられている。表面処理膜（1）が設けられるのは、外から人が見る側である。液晶表示装置のパックライトは、反対側（2 bの側）に設けられる。以下、液晶セル、光学補償シートおよび偏光素子について、さらに説明する。

【0062】液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層を設けてよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に80乃至500μmの厚さを有する。

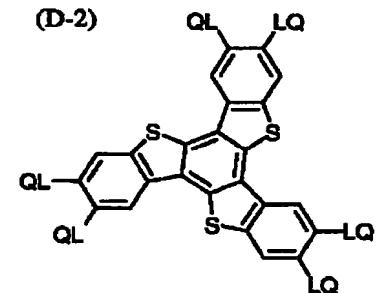
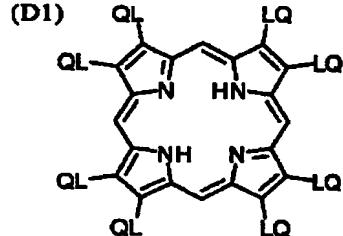
【0063】光学補償シートは、液晶画面の着色を取り除くための複屈折率フィルムである。本発明のセルロースエステルフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、本発明のセルロースエステルフィルムと、

それとは（正／負の関係が）逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本発明のフィルムの好ましい厚さと同じである。

【0064】偏光素子の偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。いずれの偏光膜も、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜は、25乃至350μmの厚さを有することが好ましく、50乃至200μmの厚さを有することがさらに好ましい。図1に示す液晶表示装置のように、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。

【0065】前述したように、支持体の上に液晶（特にディスコティック液晶性分子）を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている（特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載）。本発明のセルロースエステルフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。

【0066】【ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層】光学的異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体面とのなす角は、光学的異方性層の深さ方向において変化している（ハイブリッド配向している）ことが好ましい。ディスコティック液晶性分子の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。ディスコティック液晶性分子は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。光学的異方性層は、後述する配向膜によってディスコティック液晶性分子を配向させ、その配向状態のディスコティック液晶性分子を固定することによって形成することが好ましい。ディスコティック\*



【0070】

\* 液晶性分子は、重合反応により固定することが好ましい。なお、光学的異方性層には、レターデーション値が0となる方向が存在しない。言い換えると、光学的異方性層のレターデーションの最小値は、0を越える値である。

【0067】ディスコティック液晶性分子は、様々な文献（C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981) ; 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節 (1994) ; B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985) ; J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)）に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式 (II) で表わされる化合物であることが好ましい。

【0068】(II)

D (-L-Q)。

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Qは重合性基であり；そして、nは4乃至12の整数である。式 (II) の円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、LQ（またはQL）は、二価の連結基 (L) と重合性基 (Q) の組み合わせを意味する。

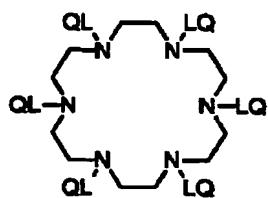
【0069】

【化11】

【化12】

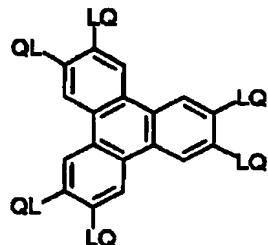
26

(D3) 25



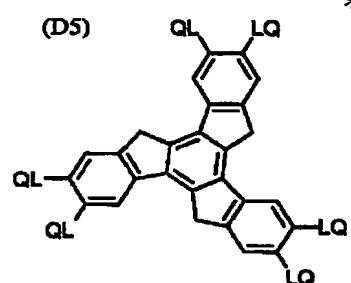
(14)

(D4)



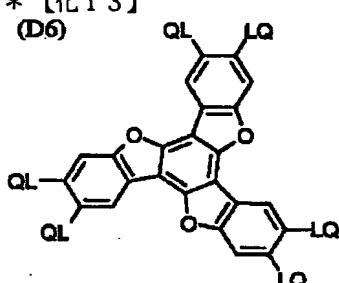
[0071]

(D5)



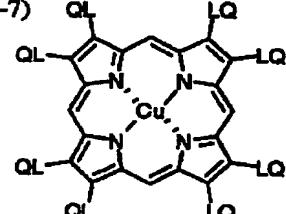
\* \* 【化13】

(D6)



[0072]

(D7)

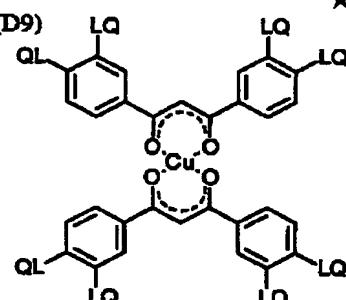


\* \* 【化14】



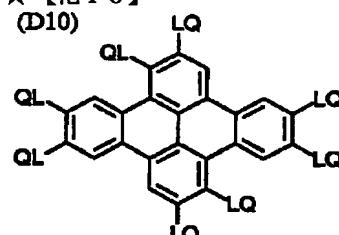
[0073]

(D9)



★ ★ 【化15】

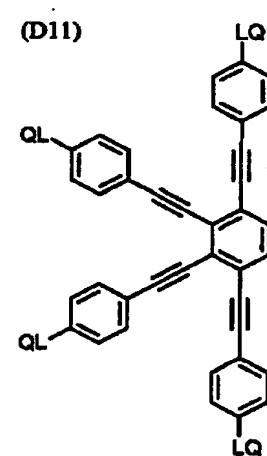
(D10)



[0074]

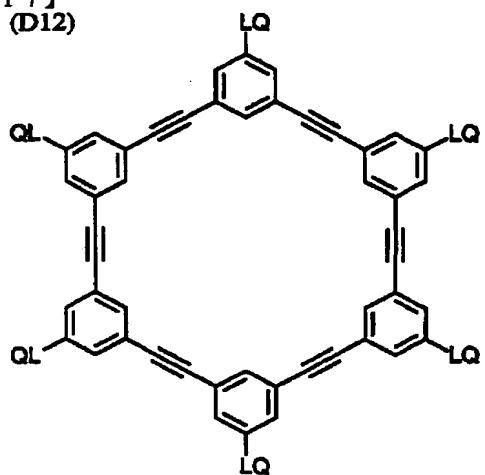
【化16】

40



50

【0075】  
【化17】  
(D12)



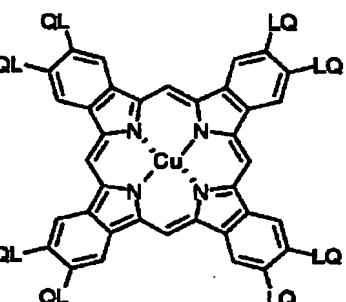
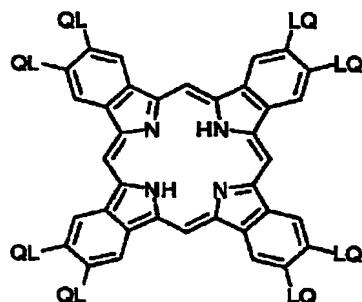
27

\* 【0076】  
【化18】

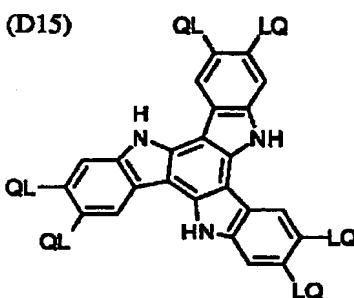
10

(D13)

\* (D14)



【0077】  
【化19】



【0078】式(II)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれる二価の連結基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群より選ばれる二価の連結基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数

は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシリオキシ基)を有していてもよい。

【0079】二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(Q)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

- L1 : -AL-CO-O-AL-
- L2 : -AL-CO-O-AL-O-
- L3 : -AL-CO-O-AL-O-AL-
- L4 : -AL-CO-O-AL-O-CO-
- L5 : -CO-AR-O-AL-
- L6 : -CO-AR-O-AL-O-
- L7 : -CO-AR-O-AL-O-CO-
- L8 : -CO-NH-AL-
- L9 : -NH-AL-O-
- L10 : -NH-AL-O-CO-
- 【0080】 L13 : -O-AL-O-CO-
- L14 : -O-AL-O-CO-NH-AL-

40

は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシリオキシ基)を有していてもよい。

【0080】二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(Q)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

- L1 : -AL-CO-O-AL-
- L2 : -AL-CO-O-AL-O-
- L3 : -AL-CO-O-AL-O-AL-
- L4 : -AL-CO-O-AL-O-CO-
- L5 : -CO-AR-O-AL-
- L6 : -CO-AR-O-AL-O-
- L7 : -CO-AR-O-AL-O-CO-
- L8 : -CO-NH-AL-
- L9 : -NH-AL-O-
- L10 : -NH-AL-O-CO-
- 【0080】 L13 : -O-AL-O-CO-
- L14 : -O-AL-O-CO-NH-AL-

50

L15 : -O-AL-S-AL-  
 L16 : -O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-  
 L17 : -O-CO-AR-O-AL-CO-  
 L18 : -O-CO-AR-O-AL-O-CO-  
 L19 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-C  
 O-  
 L20 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-A  
 L-O-CO-  
 L21 : -S-AL- (Q1) (Q2) (Q3)  
 $\text{—CH=CH—}$   $\text{—C≡CH—}$   $\text{—CH}$

- \* L22 : -S-A L-O-
- L23 : -S-A L-O-C O-
- L24 : -S-A L-S-A L-
- L25 : -S-A R-A L-

【0081】式 (II) の重合性基 (Q) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (Q) の例を以下に示す。

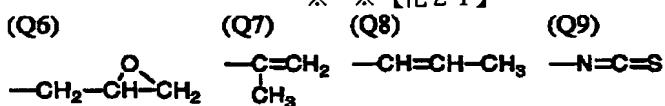
【0082】

【化20】

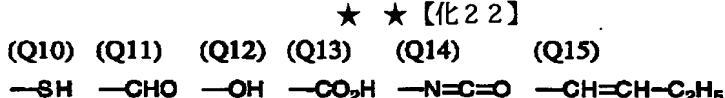
(Q4) (Q5)

$\text{---CH}_2\text{---NH}_2\text{---SO}_3\text{H}$

[0083]

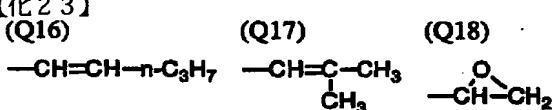


【0084】



【0085】

【化23】



【0086】重合性基 (Q) は、不飽和重合性基 (Q 1、Q 2、Q 3、Q 7、Q 8、Q 15、Q 16、Q 17) またはエポキシ基 (Q 6、Q 18) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (Q 1、Q 7、Q 8、Q 15、Q 16、Q 17) であることが最も好ましい。式 (II) において、n は 4 乃至 12 の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。二種類以上のディスコティック液晶性分子（例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子）を併用してもよい。

【0087】光学的異方性層は、ディスコティック液晶性分子、下記の重合性開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成する。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N,N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリシン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチル

エチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0088】塗布液の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。配向させたディスコティック液晶性分子は、配向状態を維持して固定する。固定化は、ディスコティック液晶性分子に導入した重合性基（Q）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、

40 多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

【0089】光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.5乃至5重量%であることがさらに好ましい。ディスコ

ティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{mJ/cm}^2$  乃至  $50\text{J/cm}^2$  であることが好ましく、 $100$  乃至  $800\text{mJ/cm}^2$  であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学的異方性層の厚さは、 $0.1$  乃至  $10\mu\text{m}$  であることが好ましく、 $0.5$  乃至  $5\mu\text{m}$  であることがさらに好ましく、 $1$  乃至  $5\mu\text{m}$  であることが最も好ましい。

【0090】〔配向膜〕配向膜は、光学的異方性層のディスコティック液晶性分子の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。疎水性基は光学的異方性層のディスコティック液晶性分子と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコールに導入することで、ディスコティック液晶性分子を均一に配向させることができる。疎水性基は、ポリビニルアルコールの主鎖末端または側鎖に結合させる。疎水性基は、炭素原子数が6以上の脂肪族基（好ましくはアルキル基またはアルケニル基）または芳香族基が好ましい。

【0091】ポリビニルアルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ましい。連結基の例には、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})\text{R}^1-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CS}-$ およびそれらの組み合わせが含まれる。上記 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  は、それぞれ、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基（好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基）である。ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基（ $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ）の一部を、炭素原子数が7以上のアシリル基（ $-\text{CO}-\text{R}^3$ ）に置き換えるべきよい。 $\text{R}^3$  は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。市販の変性ポリビニルアルコール（例、MP103、MP203、R1130、クラレ（株）製）を用いてもよい。配向膜に用いる（変性）ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好ましい。（変性）ポリビニルアルコールの重合度は、200以上であることが好ましい。ラビング処理は、配向膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均

一に植毛した布を用いることが好ましい。なお、配向膜を用いてディスコティック液晶性分子を配向させてから、その配向状態のままディスコティック液晶性分子を固定して光学的異方性層を形成し、光学的異方性層のみを支持体上に転写してもよい。配向状態で固定されたディスコティック液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。そのため、光学補償シートでは、配向膜は（ディスコティック液晶性分子を含む光学補償シートの製造において必須ではあるが）必須の要素ではない。

【0092】〔VA型液晶表示装置〕本発明のセルロースエステルフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置について、図2～図9を引用して説明する。図2は、電圧無印加時のVAモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。図2に示すように、液晶セルは、上基板（11）と下基板（13）の間に液晶性化合物（12）を封入した構造を有する。VAモードの液晶セルに使用する液晶性化合物（12）は、一般に負の誘電率異方性を有する。VAモードの液晶セルの印加電圧が0の時（電圧無印加時）、図2に示すように、液晶性化合物（12）の分子が垂直に配向している。上下の基板（11、13）の両側に、一对の偏光素子（図示せず）をクロスニコルに配置すると、基板面の法線方向（14）には、レターデーションは生じない。その結果、基板面の法線方向（14）には光が透過できず、黒表示となる。視線を基板の法線方向（14）から傾いた方向（15）に移すと、レターデーションが生じるために光が透過して、コントラストが低下する。この斜め方向のレターデーションは、光学補償シートの光学的異方性により補償することができる。詳細については、後述（図5を引用して説明）する。なお、図2では、液晶性化合物（12）は、全てが完全に垂直方向に配向しているが、実際には、一定の方向にわずかに傾斜（プレチルト）させている。これは、電圧印加時（下記図3で説明）に、液晶性化合物を全て一定の方向（プレチルト方向）に傾けるためである。

【0093】図3は、電圧印加時のVAモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。上基板（21）と下基板（23）は、それぞれ、電極層（図示せず）を有し、液晶性化合物（22）に電圧を印加することができる。図3に示すように、電圧を印加すると、液晶セル中央部の液晶性化合物の分子は水平配向をとる。その結果、基板面の法線方向（24）にレターデーションが生じ光が透過する。このように液晶セル中央部の液晶分子は水平配向状態となるが、配向膜近傍の液晶分子は水平配向状態をとらず、プレチルト方向に傾斜配向する。視線を基板面の法線方向（24）から傾けた方向（25）に移すと、レターデーションの角度

変化が小さいのに対して、視線を別の方向（26）に移すとレターデーションの角度変化が大きい。従って、液晶性化合物のプレチルト方向（26と同じ方向）を画像の下方向とすると、左右方向の視野角は対称で広く、下方向の視野角も広いが、上方向の視野角が狭い上下非対称な視角特性になる。この視角特性を改善するために電圧印加時に水平配向せず傾斜した液晶分子により生じるレターデーションを補償する必要がある。光学補償シートは、上記のレターデーションを補償し、視覚特性を改善（電圧印加時の透過率の視覚方向における非対称性を解消）する機能を有する。

【0094】図4は、偏光素子をクロスニコルに配置したVAモードの液晶セルを、セル基板の法線方向から見て得られる屈折率楕円の模式図である。図4の(a)は、電圧無印加時の屈折率楕円であり、(b)は電圧印加時の屈折率楕円である。クロスニコル配置では、入射側の偏光素子の透過軸(31a、31b)と出射側の偏光素子の透過軸(32a、32b)とを垂直に配置する。電圧無印加時では、セル内の液晶分子はセル基板面に対して垂直に配向している。従って、セル基板の法線方向から見て得られる屈折率楕円(33a)は、円形となる。この場合、液晶セルのレターデーションは0となるため光が透過しない。これに対して、電圧印加時ではセル内の液晶分子はセル基板面に対して実質的に水平に配向している。従って、セル基板の法線方向から見て得られる屈折率楕円(33b)は楕円形となる。この場合、液晶セルのレターデーションは0でない値となるため光が透過する。なお、図4の(b)には、セル内の液晶分子の光軸の液晶セル基板面への正射影(34)も示す。

【0095】図5は、正の一軸性の液晶セルの屈折率楕円と負の一軸性の光学補償シートの屈折率楕円を示す模式図である。液晶セル(43)に正の一軸性の光学的異方性が生じた場合は、液晶セル基板に平行な面内の屈折率(44x、44y)と液晶セルの厚み方向の屈折率(44x)により形成される屈折率楕円(44)は、図5に示すようなラグビーボールを立てた形状になる。このような(球状ではない)ラグビーボール状の屈折率楕円を有する液晶セルを、図2で説明したように斜め方向(図2の15)から見ると、レターデーションが生じる。このレターデーションは、負の一軸性の光学補償シート(42)によりキャンセルされ、光漏れを抑えることができる。負の一軸性を有する光学補償シート(42)では、光学補償シート面内の主屈折率(41x、41y)と光学補償シートの厚み方向の主屈折率(41z)により形成される光学補償シートの屈折率楕円(41)は、図4に示すようなアンパン状になる。そのため、41xと44xの和、41yと44yの和および41zと44zの和が、ほぼ同じ値となる。その結果として、液晶セルに生じたレターデーションがキャンセルされる。本

発明の光学補償シートには、前述した視覚特性の改善機能に加えて、上記の電圧無印加時の斜方入射における光漏れを防ぐ機能もある。

【0096】図6は、VAモードの液晶セルと二枚の光学補償シートとの組み合わせを示す断面模式図である。図6に示すように、二枚の光学補償シート(53、54)は、(a)～(d)の4種類のバリエーションのいずれかで、VAモードの液晶セル(50)と組み合わせることができる。(a)および(c)のバリエーションでは、光学補償シート(53、54)のディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層(51)の側を、VAモードの液晶セル(50)に張り合せて使用する。

(a)のバリエーションでは、光学的異方性層(51)の透明支持体(52)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。(c)のバリエーションでは、光学的異方性層(51)のVAモードの液晶セル(50)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。(b)および(d)のバリエーションでは、光学補償シート(53、54)の透明支持体(52)の側を、VAモードの液晶セル(50)に張り合せて使用する。(b)のバリエーションでは、光学的異方性層(51)の透明支持体(52)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。(d)のバリエーションでは、光学的異方性層(51)の外側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。

【0097】図7は、VAモードの液晶セルと一枚の光学補償シートとの組み合わせを示す断面模式図である。図7に示すように、一枚の光学補償シート(63)は、(e)～(h)の4種類のバリエーションのいずれかで、VAモードの液晶セル(60)と組み合わせることができる。(e)および(g)のバリエーションでは、光学補償シート(63)のディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層(61)の側を、VAモードの液晶セル(60)に張り合せて使用する。(e)のバリエーションでは、光学的異方性層(61)の透明支持体(62)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。(g)のバリエーションでは、光学的異方性層(61)のVAモードの液晶セル(60)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。

(f)および(h)のバリエーションでは、光学補償シート(63)の透明支持体(62)の側を、VAモードの液晶セル(60)に張り合せて使用する。(f)のバリエーションでは、光学的異方性層(61)の透明支持体(62)側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。(h)のバリエーションでは、光学的異方性層(61)の外側に配向膜を設けて、ディスコティック液晶性分子を配向させている。

【0098】図8は、VA型液晶表示装置に用いる光学

補償シートの断面模式図である。図8に示す光学補償シートは、支持体(71)、配向膜(72)、光学的異方性層(73)の順序の層構成を有する。この層構成は、図6の(a)、(b)または図7の(e)、(f)の光学補償シートに対応する。配向膜(72)は、一定の方向(75)にラビングすることで、配向機能が付与されている。光学的異方性層(73)に含まれるディスコティック液晶性分子(73a、73b、73c)は、平面分子である。ディスコティック液晶性分子(73a、73b、73c)は、分子中にはただ一個の平面、すなわち円盤面(Pa、Pb、Pc)を持つ。円盤面(Pa、Pb、Pc)は、支持体(71)の面に平行な面(71a、71b、71c)から傾斜している。円盤面(Pa、Pb、Pc)と支持体面に平行な面(71a、71b、71c)との間の角度が、傾斜角( $\theta_a$ 、 $\theta_b$ 、 $\theta_c$ )である。支持体の法線(74)に沿って、配向膜(62)からの距離が増加するに伴い、傾斜角も増加する( $\theta_a < \theta_b < \theta_c$ )。傾斜角( $\theta_a$ 、 $\theta_b$ 、 $\theta_c$ )は、0乃至60°の範囲で変化していることが好ましい。傾斜角の最小値は、0乃至55°の範囲であることが好ましく、5乃至40°の範囲であることがさらに好ましい。傾斜角の最大値は、5乃至60°の範囲であることが好ましく、20乃至60°の範囲であることがさらに好ましい。傾斜角の最小値と最大値との差は、5乃至55°の範囲であることが好ましく、10乃至40°の範囲であることがさらに好ましい。図8に示すように傾斜角を変化させると、光学補償シートの視野角拡大機能が著しく向上する。また、傾斜角を変化させた光学補償シートには、表示画像の反転、階調変化あるいは着色の発生を防止する機能もある。

【0099】図9は、代表的なVA型液晶表示装置の断面模式図である。図9に示す液晶表示装置は、VAモードの液晶セル(VAC)、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光素子(A、B)、液晶セルと偏光素子との間に配置された一対の光学補償シート(OC1、OC2)およびバックライト(BL)からなる。光学補償シート(OC1、OC2)は、一方のみ配置してもよい。光学補償シート(OC1、OC2)の矢印(R1、R2)は、光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向(図8における矢印75に相当)である。図9に示す液晶表示装置では、光学補償シート(OC1、OC2)の光学的異方性層が液晶セル側に配置されている。光学補償シート(OC1、OC2)の光学的異方性層を偏光素子(A、B)側に配置してもよい。光学的異方性層を偏光素子(A、B)側に配置する場合は、配向膜のラビング方向(R1、R2)は、図9とは逆の向きになる。液晶セル(VAC)の矢印(RP1、RP2)は、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向である。偏光素子(A、B)の矢印(PA、PB)は、それぞれ偏光素子の偏光の透過軸である。

10

【0100】光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向(R1、R2)と、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP1、RP2)は、それぞれ実質的に平行または逆平行であることが好ましい。偏光素子の偏光の透過軸(PA、PB)は、実質的に直交または平行になるように配置することが好ましい。実質的に直交、平行あるいは逆平行であるとは、角度のずれが、20°未満(好ましくは15°未満、さらに好ましくは10°未満、最も好ましくは5°未満)であることを意味する。液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP1、RP2)と、偏光素子の偏光の透過軸(PA、PB)との角度は、それぞれ、10乃至80°であることが好ましく、20乃至70°であることがさらに好ましく、35乃至55°であることが最も好ましい。

20

【0101】VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質は、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。それらの光学的性質の詳細を、以下に述べる。光学的性質としては、(1)光学的異方性層、(2)支持体および(3)光学補償シート全体のそれについて、面内レターデーション(Re)、厚み方向のレターデーション(Rth)およびレターデーションの絶対値が最小となる方向とシートの法線との角度( $\beta$ )が重要である。面内レターデーションと厚み方向のレターデーションは、前述したセルロースエステルフィルムの定義と同様である。ただし、光学的異方性層および光学補償シート全体では、前述した定義における $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は、 $n_x \geq n_y \geq n_z$ を満足する面内屈折率を意味する。

30

【0102】VA型液晶表示装置に光学補償シートを二枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、-5nm乃至5nmの範囲内にすることが好ましい。従って、二枚の光学補償シートのそれぞれの面内レターデーション( $R^{e^1}$ )の絶対値は、 $0 \leq |R^{e^1}| \leq 5$ とすることが好ましい。 $R^{e^1}$ を上記の範囲に調整するため、光学的異方性層の面内レターデーション( $R^{e^1}$ )の絶対値と支持体の面内レターデーション( $R^{e^2}$ )の絶対値との差( $|R^{e^1}| - |R^{e^2}|$ )を5nm以下として、さらに、光学的異方性層と支持体とが、それぞれの面内の遅相軸が実質的に垂直になるように配置することが好ましい。VA型液晶表示装置に光学補償シートを一枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、-10nm乃至10nmの範囲内にすることが好ましい。従って、一枚の光学補償シートの面内レターデーション( $R^{e^2}$ )の絶対値は、 $0 \leq |R^{e^2}| \leq 10$ とすることが好ましい。 $R^{e^2}$ を上記の範囲に調整するため、光学的異方性層の面内レタ

40

50

一デーションの絶対値 ( $|Re^1|$ ) の絶対値と支持体の面内レターデーション ( $|Re^2|$ ) の絶対値との差 ( $| |Re^1| - |Re^2| |$ ) を  $10 \text{ nm}$  以下として、さらに、光学的異方性層と支持体とが、それぞれの面内の遅相軸が実質的に垂直になるように配置することが好ましい。

【0103】VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートについて、(1) 光学的異方性層、(2) 支持体および(3) 光学補償シート全体の光学的性質の好ましい範囲を以下にまとめて示す。なお、 $Re$  と  $Rth$  の単位は  $n = 10$  [m] である。上付の数字 1 は光学的異方性層の値、上付の\*

\* 数字 2 は支持体の値、そして上付の数字 3 は光学補償シートの値をそれぞれ意味する。 $Re^{31}$  および  $Re^{32}$  の意味は、上記の通りである。なお、支持体の厚み方向のレターデーション ( $Rth^2$ ) の好ましい範囲は、前述したセルロースエステルフィルムの光学的性質として定義した通りである。また、二以上の支持体を設ける場合、支持体全体の面内レターデーション ( $Re^2$ ) は、それぞれの支持体の面内レターデーションの合計値に相当する。

【0104】

好ましい範囲	さらに好ましい範囲	最も好ましい範囲
$0 <  Re^1  \leq 200$	$5 \leq  Re^1  \leq 150$	$10 \leq  Re^1  \leq 100$
$0 \leq  Re^2  \leq 200$	$5 \leq  Re^2  \leq 150$	$10 \leq  Re^2  \leq 100$
$0 \leq  Re^{31}  \leq 4.5$	$0 \leq  Re^{31}  \leq 4$	$0 \leq  Re^{31}  \leq 3.5$
$0 \leq  Re^{32}  \leq 9$	$0 \leq  Re^{32}  \leq 8$	$0 \leq  Re^{32}  \leq 7$
$10 \leq  Rth^1  \leq 400$	$20 \leq  Rth^1  \leq 300$	$30 \leq  Rth^1  \leq 200$
$10 \leq  Rth^3  \leq 600$	$60 \leq  Rth^3  \leq 500$	$100 \leq  Rth^3  \leq 400$
$0^\circ < \beta^1 \leq 60^\circ$	$0^\circ < \beta^1 \leq 50^\circ$	$0^\circ < \beta^1 \leq 40^\circ$
$0^\circ \leq \beta^2 \leq 10^\circ$	$0^\circ \leq \beta^2 \leq 5^\circ$	$0^\circ \leq \beta^2 \leq 3^\circ$
$0^\circ < \beta^3 \leq 50^\circ$	$0^\circ < \beta^3 \leq 45^\circ$	$0^\circ < \beta^3 \leq 40^\circ$

【0105】[OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置] 本発明のセルロースエステルフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置について、図10～図15を引用して説明する。図10は、OCBモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。図10は、黒表示の状態であって、ノーマリーホワイトモードにおける電圧印加時またはノーマリーブラックモードにおける電圧無印加時に相当する。図10に示すように、OCBモードの液晶セルは、上基板(11)と下基板(13)の間に液晶性化合物(12)を封入した構造を有する。OCBモードの液晶セルでは、ある光の進む方向(16a)に関して、下基板(13)付近で液晶性化合物(12)の複屈折が小さく、上基板(11)付近での液晶性化合物(12)の複屈折が大きい。この方向(16a)に対して、基板の法線を中心に線対称となる方向(16b)では、下基板(13)付近で液晶性化合物(12)の複屈折が大きく、上基板(11)付近での液晶性化合物(12)の複屈折が小さい。このように、OCBモードの液晶セルでは、レターデーションが基板の法線を中心に対称になるため、光学的な自己補償機能を有している。そ

のため、OCBモードの液晶セルは、原理的に広い視野角を有している。

【0106】図11は、HANモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。図11は、黒表示の状態であって、ノーマリーホワイトモードにおける電圧印加時またはノーマリーブラックモードにおける電圧無印加時に相当する。図11に示すように、HANモードの液晶セルも、上基板(21)と下基板(23)の間に液晶性化合物(22)を封入した構造を有する。HANモードは、OCBモードの(透過型)液晶セルの考え方を、反射型液晶セルに応用した液晶セルである。HANモードの液晶セルでは、入射光(27)に関して、上基板(21)付近での液晶性化合物(22)の複屈折が大きく、下基板(23)付近で液晶性化合物(22)の複屈折が小さい。一方、出射光(28)に関しては、下基板(23)付近で液晶性化合物(22)の複屈折が大きく、上基板(21)付近での液晶性化合物(22)の複屈折が小さい。このように、HANモードの液晶セルでは、入射光と反射光のレターデーションが対称になるため、光学的な自己補償機能を有している。そのため、HANモードの液晶セルも、原理的に広い視野角を有している。

【0107】OCBモードやHANモードの液晶セルでも、視野角を大きくすると、黒表示部からの光の透過率

が著しく増大し、コントラストが低下する。光学補償シートは、斜め方向の光の入射におけるコントラストの低下を防ぎ、視野角特性を改善し、さらに正面のコントラストを改善するために用いる。液晶セルが黒表示において正の一軸性を有する場合、図5で説明したように、負の一軸性の光学補償シートを用いて光学的に補償する。

【0108】図12は、OCBモードの液晶セルと二枚の光学補償シートの光学的異方性層との組み合わせを示す断面模式図である。図12に示すように、二枚の光学補償シートは、光学的異方性層(51、52)がOCBモードの液晶セル(50)を挟むように組み合わせて用いることが好ましい。光学的異方性層(51、52)のディスコティック液晶性分子は、OCBモードの液晶セル(50)の液晶分子の配向状態と対応する(光学補償する)配向状態を有する。

【0109】図13は、HANモードの液晶セルと一枚の光学補償シートの光学的異方性層との組み合わせを示す断面模式図である。図13に示すように、一枚の光学補償シートは、光学的異方性層(61)がHANモードの液晶セル(60)の表示面側となるように組み合わせて用いることが好ましい。光学的異方性層(61)のディスコティック液晶性分子は、HANモードの液晶セル(60)の液晶分子の配向状態と対応する(光学補償する)配向状態を有する。

【0110】図12および図13に示すように、OCBモードおよびHANモードの液晶セルの配向状態に対して、ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層により光学的に補償することができる。しかし、光学的異方性層のみでは、液晶セルのレターデーションの補正および光学的異方性層そのものに発生するレターデーションの補正が不充分である。そこで、前述したように支持体を光学的異方性として、これらのレターデーションを補正する。光学的異方性層と光学的異方性支持体との組み合わせ、すなわち、光学補償シートの基本的な構成(断面模式図)は、図8で説明したVA型液晶表示装置に用いる光学補償シートと同様である。

【0111】図14は、代表的なOCB型液晶表示装置の断面模式図である。図14に示す液晶表示装置は、OCBモードの液晶セル(OCBC)、液晶セルの両側に設けられた一対の偏光素子(A、B)、液晶セルと偏光素子との間に配置された一対の光学補償シート(OC1、OC2)およびバックライト(BL)からなる。光学補償シート(OC1、OC2)は、一方のみ配置してもよい。光学補償シート(OC1、OC2)の矢印(R1、R2)は、光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向である。図14に示す液晶表示装置では、光学補償シート(OC1、OC2)の光学的異方性層が液晶セル側に配置されている。光学補償シート(OC1、OC2)の光学的異方性層を偏光素子(A、B)側に配置してもよい。光学的異方性層を偏光素子(A、B)側に配

置する場合は、配向膜のラビング方向(R1、R2)は、図14とは逆の向きになる。液晶セル(OCBC)の矢印(RP1、RP2)は、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向である。偏光素子(A、B)の矢印(PA、PB)は、それぞれ偏光素子の偏光の透過軸である。

【0112】光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向(R1、R2)と、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP1、RP2)は、それぞれ実質的に平行または逆平行であることが好ましい。偏光素子の偏光の透過軸(PA、PB)は、実質的に直交または平行になるように配置することが好ましい。実質的に直交、平行あるいは逆平行であるとは、角度のずれが、20°未満(好ましくは15°未満、さらに好ましくは10°未満、最も好ましくは5°未満)であることを意味する。液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP1、RP2)と、偏光素子の偏光の透過軸(PA、PB)との角度は、それぞれ、10乃至80°であることが好ましく、20乃至70°であることがさらに好ましく、35乃至55°であることが最も好ましい。

【0113】図15は、代表的なHAN型液晶表示装置の断面模式図である。図15に示す液晶表示装置は、HANモードの液晶セル(HANC)、液晶セルの表示面側に設けられた偏光素子(A)、液晶セルと偏光素子との間に配置された光学補償シート(OC)および反射板(RB)からなる。光学補償シート(OC)の矢印(R)は、光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向である。液晶セル(HANC)の矢印(RP)は、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向である。偏光素子(A)の矢印(PA)は、偏光素子の偏光の透過軸である。光学補償シートに設けた配向膜のラビング方向(R)と、液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP)は、それぞれ実質的に平行または逆平行であることが好ましい。実質的に平行あるいは逆平行であるとは、角度のずれが、20°未満(好ましくは15°未満、さらに好ましくは10°未満、最も好ましくは5°未満)であることを意味する。液晶セル基板に設けた配向膜のラビング方向(RP)と、偏光素子の偏光の透過軸(PA)との角度は、10乃至80°であることが好ましく、20乃至70°であることがさらに好ましく、35乃至55°であることが最も好ましい。

【0114】OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。それらの光学的性質の詳細を、以下に述べる。光学的性質としては、(1)光学

的異方性層、(2)支持体および(3)光学補償シート全体のそれについて、面内レターデーション( $R_e^1$ )および厚み方向のレターデーション( $R_{th}$ )が重要である。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置では、さらに(4)液晶セルの光学的性質(面内レターデーションおよび厚み方向のレターデーション)との相対的な関係も重要である。面内レターデーションと厚み方向のレターデーションは、前述したセルロースエステルフィルムの定義と同様である。ただし、光学的異方性層および光学補償シート全体では、前述した定義における $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は、 $n_x \geq n_y \geq n_z$ を満足する面内屈折率を意味する。

【0115】光学補償シートを二枚使用する態様では、光学補償シートの面内レターデーション( $R_e^3$ )と液晶セルの面内レターデーション( $R_e^1$ )との関係を、下記式を満足するように調節することが好ましい。

$$R_e^1 - 20 \leq |R_e^3| \times 2 \leq R_e^1 + 20$$

光学補償シートを一枚使用する態様では、光学補償シートの面内レターデーション( $R_e^3$ )と液晶セルの面内\*

\* レターデーション( $R_e^1$ )との関係を、下記式を満足するように調節することが好ましい。

$$R_e^1 - 20 \leq |R_e^3| \leq R_e^1 + 20$$

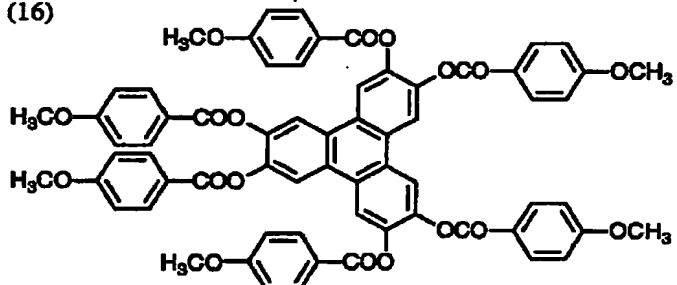
【0116】(1)光学的異方性層、(2)支持体および(3)光学補償シートの光学的性質の好ましい範囲を以下にまとめて示す。なお、 $R_e^1$ と $R_{th}$ の単位はnmである。上付の数字1は光学的異方性層の値、上付の数字2は支持体の値、そして上付の数字3は光学補償シートの値をそれぞれ意味する。なお、支持体の厚み方向のレターデーション( $R_{th}^2$ )の好ましい範囲は、前述したセルロースエステルフィルムの光学的性質として定義した通りである。また、二以上の支持体を設ける場合、支持体全体の面内レターデーション( $R_e^2$ )は、それぞれの支持体の面内レターデーションの合計値に相当する。さらに、光学補償シートの面内レターデーション( $R_e^3$ )は、前述した液晶セルの面内レターデーション( $R_e^1$ )との関係で調節する。

### 【0117】

好ましい範囲	さらに好ましい範囲	最も好ましい範囲
$0 <  R_e^1  \leq 200$	$5 \leq  R_e^1  \leq 150$	$10 \leq  R_e^1  \leq 100$
$0 \leq  R_e^2  \leq 200$	$5 \leq  R_e^2  \leq 150$	$10 \leq  R_e^2  \leq 100$
$0 \leq  R_e^3  \leq 4.5$	$0 \leq  R_e^3  \leq 4$	$0 \leq  R_e^3  \leq 3.5$
$50 \leq  R_{th}^1  \leq 1000$	$50 \leq  R_{th}^1  \leq 800$	$100 \leq  R_{th}^1  \leq 500$
$50 \leq  R_{th}^3  \leq 1000$	$60 \leq  R_{th}^3  \leq 500$	$100 \leq  R_{th}^3  \leq 400$

### 【0118】

【実施例】【実施例1】室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45重量部、レターデーション上昇剤(16)0.59重量部、メチレンクロリド232.72重量部、メタノール42.57重量部およびn-ブタノール8.50重量部を混合して溶液(ドープ)を調製した。得られた溶液(ドープ)を、有效長6mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100μ※(16)



【0120】【比較例1】レターデーション上昇剤(16)を添加しなかった以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。

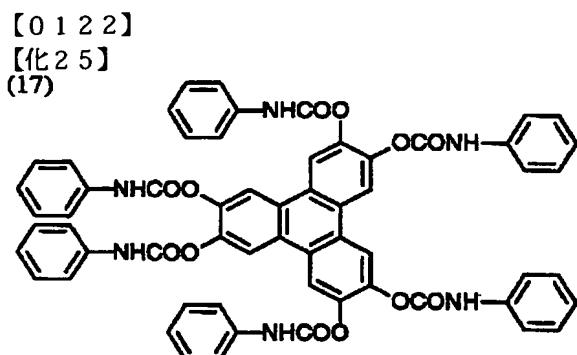
### 【0121】【実施例2～3】レターデーション上昇剤 50

30mになるように流延して、乾燥した。製造したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )を測定した。結果は第1表に示す。

### 【0119】

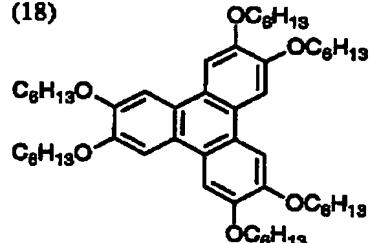
### 【化24】

(16)に代えて、レターデーション上昇剤(17)および(18)をそれぞれ同量用いた以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。



\* 【化26】

(18)



10 【0124】

【表1】

【0123】

\*

第1表

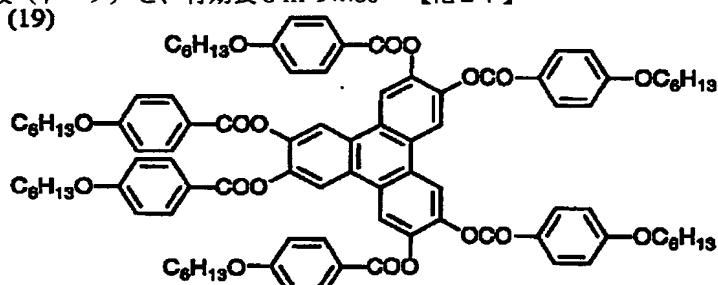
フィルム	レターデーション上昇剤	レターデーション値 ( $R_{th}^{550}$ )
比較例1	なし	20 nm
実施例1	(16)	179 nm
実施例2	(17)	188 nm
実施例3	(18)	202 nm

【0125】【実施例4】室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45重量部、レターデーション上昇剤(19)0.68重量部、リン酸トリフェニル(可塑剤)2.75重量部、リン酸ビフェニルジフェニル2.20重量部、メチレンクロリド232.72重量部、メタノール42.57重量部およびn-ブタノール8.50重量部を混合して溶液(ドープ)を調製した。

【0126】得られた溶液(ドープ)を、有効長6mの※30  
(19)

※バンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100μmになるよう流延して、乾燥した。製造したセルロースアセートフィルムについて、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値( $R_{th}^{550}$ )を測定した。さらに、フィルム表面を観察して、ブリードアウトの有無を評価した。結果は第2表に示す。

【0127】

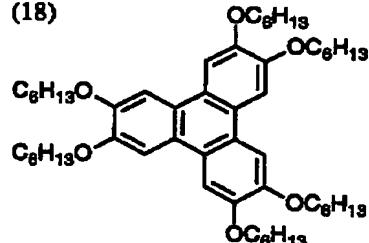


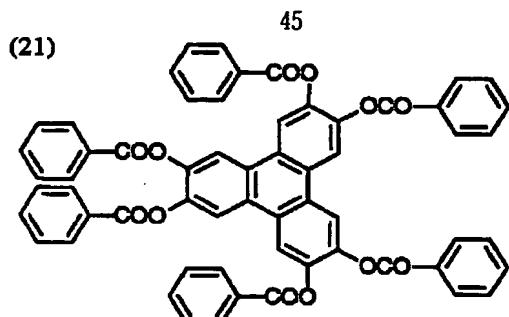
【0128】【比較例2】レターデーション上昇剤(1-409)を添加しなかった以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。

【0129】【実施例5～6】レターデーション上昇剤(19)に代えて、レターデーション上昇剤(20)および(21)をそれぞれ同量用いた以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。

【0130】  
【化28】

【0131】  
【化29】





\* 【0 1 3 2】  
【表2】

\* 第2表

フィルム	レターデーション上昇剤	R <sub>th</sub> <sup>550</sup>	ブリードアウト
比較例2	なし	50 nm	なし
実施例4	(19)	120 nm	なし
実施例5	(20)	110 nm	なし
実施例6	(21)	160 nm	なし

### 【0133】 [実施例7]

(液晶セルの作成) 電極(ITO)付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。得られた二枚のガラス基板を対面する配置で向き合わせ、セルギャップを $10\text{ }\mu\text{m}$ に設定して、液晶(ZLI1132、メルク社製)を注入し、OCBモードの液晶セルを作成した。

【0134】(液晶表示装置の作成) 液晶セルを挟むように、実施例4で作成したセルロースアセテートフィルム二枚を光学補償シートとして配置した。その外側に全体を挟むように、偏光素子を配置した。作成した液晶表示装置に、55Hz矩形波で電圧を印加したところ、着

※色のない鮮明な画像が得られた。

20 【0 1 3 5】 [実施例 8]

(光学補償シートの支持体) 実施例4で作成したセルロースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

【0136】(配向膜の形成)支持体の上に、下記の組成の塗布液をスライドコーテーで $25\text{ ml/m}^2$  塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。次に、支持体の遅相軸方向と平行の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

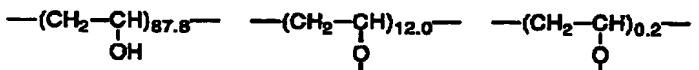
[0137]

### 配向膜塗布液組成

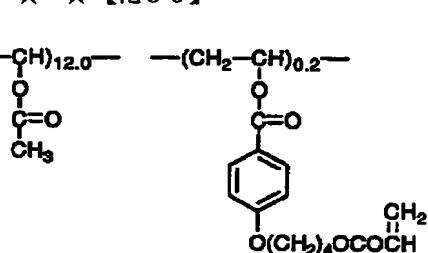
下記の変性ポリビニルアルコール	10重量部
水	371重量部
メタノール	119重量部
グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5重量部

[0138]

## 変性ポリビニルアルコール



★ ★ [化30]



【0139】(光学的異方性層の形成) 配向膜上に、下記のディスコティック液晶性化合物 1. 8 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート

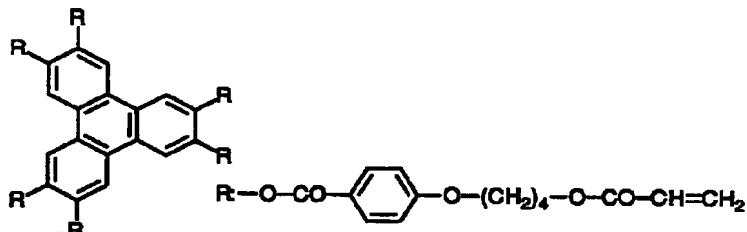
ト (V # 360、大阪有機化学(株)製) 0.2 g、セルロースアセテートブチレート (CAB 551-0.2、イーストマンケミカル社製) 0.04 g、光重合開始剤

始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）0.06 g、増感剤（カヤキュアーディエクス、日本化薬（株）製）0.02 gを、8.43 gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#2.5のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を\*ディスコティック液晶性化合物

\*配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学補償シート（1）を作製した。

## 【0140】

## 【化31】



【0141】（光学補償シートの評価）光学的異方性層の厚さは、約1.0 μmであった。光学的異方性層のみのレターデーション値をラビング軸に沿って測定したところ、レターデーションが0となる方向は存在しなかった。光学的異方性層の光学軸の平均傾斜角、すなわちレターデーションが最小となる方向とシートの法線との角度( $\beta^1$ )は、28°であった。また、面内レターデーションは13 nm ( $R_{e^1} = 13$ )、厚み方向のレターデーションは35 nm ( $R_{th^1} = 35$ )であった。光学補償シート（1）を、ミクロトームを用いて、ラビング方向に添って垂直に切断し、極めて薄い垂直断片（サンプル）を得た。サンプルをO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の雰囲気中に48時間放置して、染色した。染色サンプルを、透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サンプルでは、前記ディスコティック液晶性化合物のアクリロイル基が染色され、写真の像として認められた。この写真を検討した結果、ディスコティック液晶性化合物の円盤状構造単位は、支持体の表面から傾いていることが認められた。さらに、傾斜角は、支持体表面からの距離が増加するに伴い、連続的に増加していた。

【0142】（VAモード液晶セルの作成）ポリビニルアルコール3重量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド（カップリング剤）を1重量%添加した。これを、ITO電極付きのガラス基板上にスピノートし、160℃で熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるように実施した。セルギャップ（d）が5.5 μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル系とエタン系を主成分とする液晶性化合物（Δn: 0.※

※0.5）を注入し、VAモード液晶セルを作成した。Δnとdとの積は275 nmであった。

【0143】（VA型液晶表示装置の作成）VAモード液晶セルに、光学補償シート（1）をセルを挟むように2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セルのガラス基板とが対面するように配置した。VAモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置した。これらの両側に、偏光素子をクロスニコルに配置した。VAモード液晶セルに対して、55 Hz矩形波で電圧を印加した。黒表示2 V、白表示6 VのNBモードとし、透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器（EZ-Contra st 160D、ELDIM社製）で測定した。その結果、正面コントラスト比が300、視野角（コントラスト比10が得られる視野の角度）が上下左右いずれも70度との良好な結果が得られた。

## 【0144】[実施例9]

（光学補償シートの支持体）実施例4で作成したセルロースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

【0145】（配向膜の形成）支持体の上に、下記の組成の塗布液をスライドコーティングで25 ml/m<sup>2</sup> 塗布した。60℃で2分間乾燥した。次に、支持体の面内の主屈折率の大きい方向と平行の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。ラビング条件は、ラビングロール径が150 mm、搬送速度が10 m/min、ラッピング角度が6°、ラビングロール回転数が1200 rpmであった。

## 【0146】

## 配向膜塗布液組成

実施例8で用いた変性ポリビニルアルコールの10重量%水溶液 24 g

水  
メタノール  
グルタルアルデヒド(架橋剤)の50重量%水溶液

50  
73g  
23g  
0.2g

【0147】(光学的異方性層の形成)配向膜上に、実施例8で用いたディスコティック液晶性化合物1.8g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)0.2g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.04g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1.0、イーストマンケミカル社製)0.01g、光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製)0.06g、増感剤(カヤキュア-DET-X、日本化薬(株)製)0.02gを、3.4gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#6のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、140℃の恒温槽中で3分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、140℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学補償シート(2)を作製した。

【0148】(光学補償シートの評価)光学的異方性層の厚さは、2.0μmであった。光学的異方性層のみのレターデーション値をラビング軸に沿って測定したところ、レターデーションが0となる方向は存在しなかった。レターデーション値をシュミレーションによりフィッティングしたところ、負の一軸性が厚み方向に4°から6.8°まで連続に変化しているハイブリッド配向状態を確認できた。光学的異方性層の面内レターデーションは41nm( $R_{e^1} = 41$ )、厚み方向のレターデーションは135nm( $R_{th^1} = 135$ )であった。光学補償シート(2)を、ミクロトームを用いて、ラビング方向に添って垂直に切断し、極めて薄い垂直断片(サンプル)を得た。サンプルをO<sub>2</sub>の雰囲気中に48時間放置して、染色した。染色サンプルを、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サンプルでは、前記ディスコティック液晶性化合物のアクリロイル基が染色され、写真的像として認められた。この写真を検討した結果、ディスコティック液晶性化合物の円盤状構造単位は、支持体の表面から傾いていることが認められた。さらに、傾斜角は、支持体表面からの距離が増加するに伴い、連続的に増加していた。

【0149】(OCBモード液晶セルの作成)ITO電極付きのガラス基板上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるように実施した。セルギャップ(d)が8μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、Δnが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注

入し、OCBモード液晶セルを作成した。Δnとdとの積は1109nm、面内レターデーションは89nm( $R_{e^1} = 89$ )であった。

【0150】(OCB型液晶表示装置の作成)OCBモード液晶セルに、光学補償シート(2)をセルを挟むように2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セルのガラス基板とが対面するように配置した。OCBモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置した。これらの両側に、偏光素子をクロスニコルに配置した。OCBモード液晶セルに対して、55Hz矩形波で電圧を印加した。白表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器LCD-5000(大塚電子(株)製)で測定した。その結果、上側の視野角(コントラスト比10が得られる視野の角度)が80度以上、下側の視野角が59度、左右の視野角がいずれも67度との良好な結果が得られた。

#### 【0151】[実施例10]

(HANモード液晶セルの作成)ITO電極付きのガラス基板上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、酸化ケイ素を蒸着させて配向膜を形成した。セルギャップ(d)が4μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、Δnが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、HANモード液晶セルを作成した。Δnとdとの積は558nm、面内レターデーションは44nm( $R_{e^1} = 44$ )であった。

【0152】(HAN型液晶表示装置の作成)HANモード液晶セルの表示面側に実施例9で作成した光学補償シート(2)を一枚、光学的異方性層がセル側となるように配置した。HANモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置した。光学補償シートの上に偏光素子を、偏光素子の透過軸と液晶セルのラビング方向との角度が45°となるように配置した。偏光素子の上に、拡散板を配置した。HANモード液晶セルの反対側には、鏡(反射板)を配置した。作成したHAN型液晶表示装置の表示面の法線方向から、20°傾けた方向に光源を置き、光を照射した。HANモード液晶セルに対しては、55Hz矩形波で電圧を印加した。白表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器(bm-7、TOPCON社製)で測定した。その結果、上側の視野角(コントラス

ト比10が得られる視野の角度)が44度、下側の視野角が26度、左右の視野角がいずれも39度との良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な液晶表示装置の断面模式図である。

【図2】電圧無印加時のVAモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

【図3】電圧印加時のVAモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

【図4】偏光素子をクロスニコルに配置にしたVAモードの液晶セルを、セル基板の法線方向から見て得られる屈折率楕円体の模式図である。

【図5】正の一軸性の液晶セルの屈折率楕円と負の一軸性の光学補償シートの屈折率楕円を示す模式図である。

【図6】VAモードの液晶セルと二枚の光学補償シートとの組み合わせを示す断面模式図である。

【図7】VAモードの液晶セルと一枚の光学補償シートとの組み合わせを示す断面模式図である。

【図8】VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの断面模式図である。

【図9】代表的なVA型液晶表示装置の断面模式図である。

【図10】OCBモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

【図11】HANモードの液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

【図12】OCBモードの液晶セルと二枚の光学補償シートの光学的異方性層との組み合わせを示す断面模式図である。

【図13】HANモードの液晶セルと一枚の光学補償シートの光学的異方性層との組み合わせを示す断面模式図である。

【図14】代表的なOCB型液晶表示装置の断面模式図である。

【図15】代表的なHAN型液晶表示装置の断面模式図である。

【符号の説明】

1 表面処理膜

2 a、2 b 偏光素子の保護膜

3 a、3 b 偏光膜

4 a、4 b 光学補償シート

5 a、5 b 液晶セルの樹脂基板

6 a、6 b 透明電極層

7 液晶層

11、21 液晶セルの上基板

12、22 液晶性化合物

13、23 液晶セルの下基板

14、24 基板の法線方向

15、25、26 基板の法線から傾けた方向

16 a、16 b 光の進む方向

27 入射光

28 出射光

31 a、31 b 入射側の偏光素子の透過軸

32 a、32 b 出射側の偏光素子の透過軸

33 a 電圧無印加時のVAモードの液晶セルの屈折率  
10 楕円

33 b 電圧印加時のVAモードの液晶セルの屈折率椭  
円

34 VAモードの液晶セル内の液晶分子の光軸の液晶  
セル基板面への正射影

41 負の一軸性の光学補償シートの屈折率楕円体

41 x、41 y 光学補償シート内の面内の主屈折率

41 z 光学補償シートの厚み方向の主屈折率

42 負の一軸性の光学補償シート

43 正の一軸性の液晶セル

20 44 正の一軸性の液晶セルの屈折率椭円体

44 x、44 y 液晶セル基板に平行な面内の屈折率

44 z 液晶セルの厚み方向の屈折率

50、60 液晶セル

51、61、73 光学的異方性層

52、62、71 支持体

53、54、63、OC1、OC2、OC 光学補償シ  
ート

72 配向膜

73 a、73 b、73 c ディスコティック液晶性分子  
30 Pa、Pb、Pc ディスコティック液晶性分子の円盤  
面

71 a、71 b、71 c 支持体の面に平行な面

θ a、θ b、θ c 傾斜角

74 支持体の法線

75、R1、R2、R 光学補償シートの配向膜のラビ  
ング方向

VAC VAモードの液晶セル

OCBC OCBモードの液晶セル

HANC HANモードの液晶セル

40 A、B 偏光素子

BL バックライト

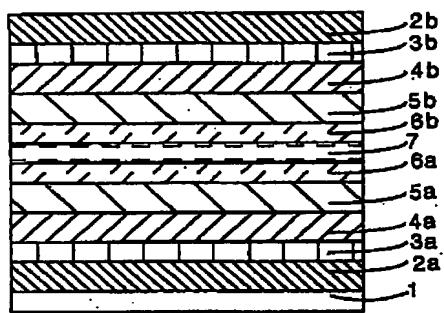
RP1、RP2、RP 液晶セルの配向膜のラビング方  
向

PA 偏光素子Aの偏光の透過軸

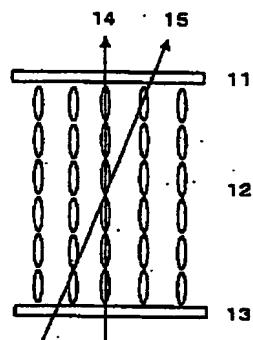
PB 偏光素子Bの偏光の透過軸

RB 反射板

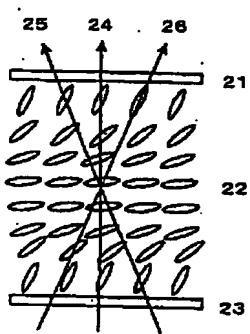
【図1】



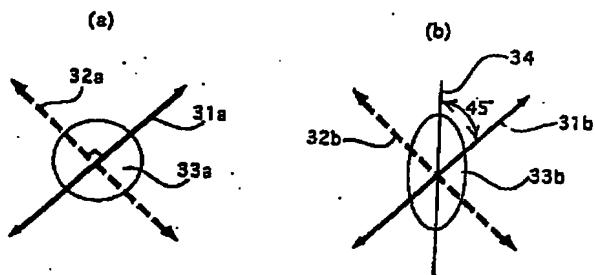
【図2】



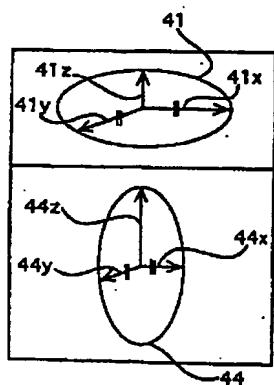
【図3】



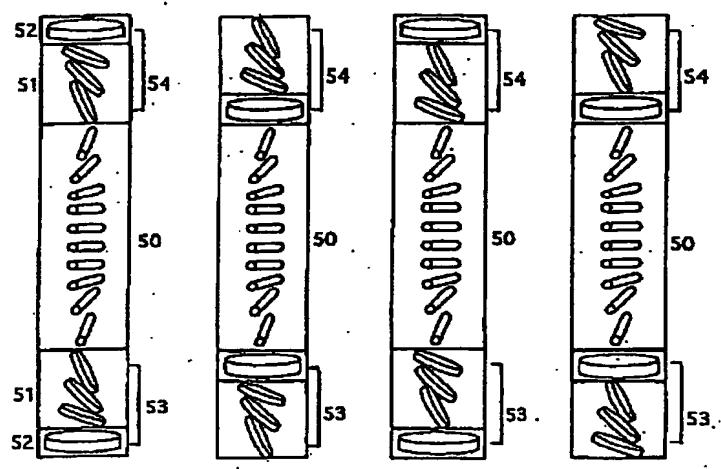
【図4】



【図5】



【図6】



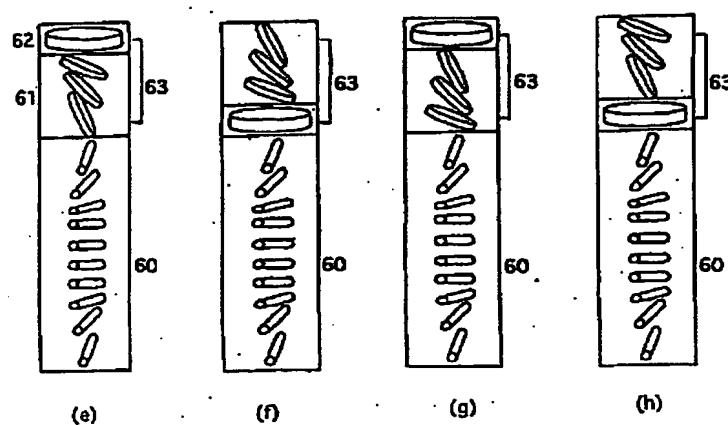
(a)

(b)

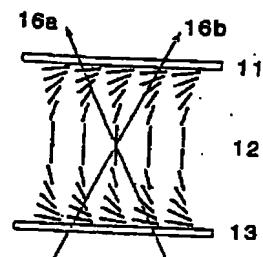
(c)

(d)

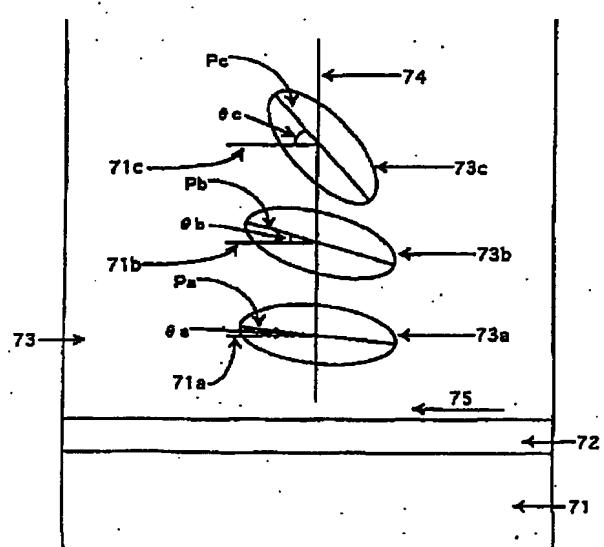
【図7】



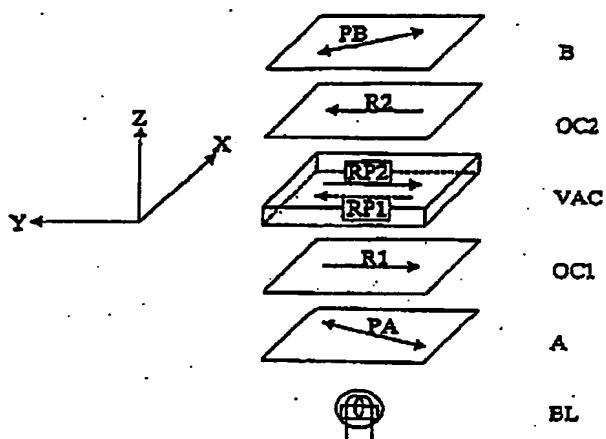
【図10】



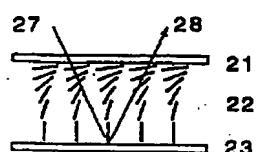
【図8】



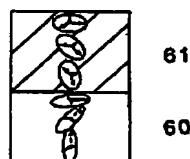
【図9】



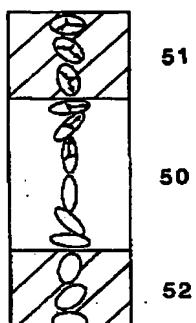
【図11】



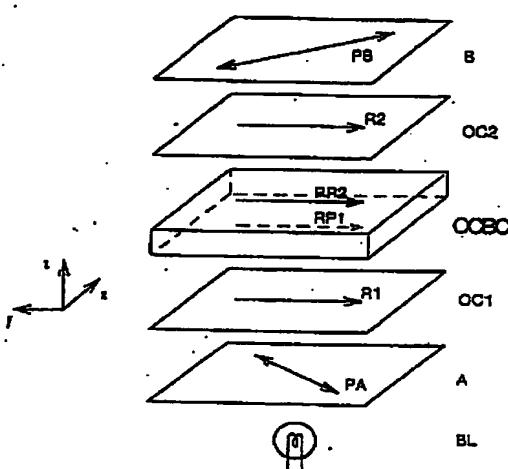
【図13】



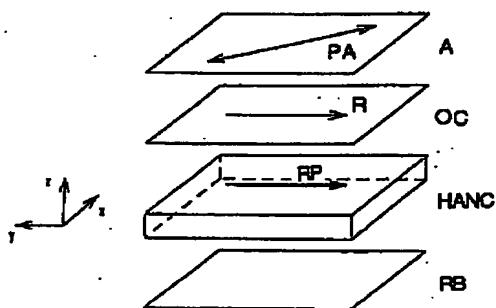
【図12】



【図14】



【図15】




---

フロントページの続き

(51) Int.C1.  
C 0 7 D 213/68  
233/90  
319/14  
323/00

識別記号

F I  
C 0 7 D 213/68  
233/90  
319/14  
323/00

テマコード(参考)

A

(72) 発明者 村山 雅彦  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム(参考)  
2H049 BA06 BA42 BB49 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FB02 FB12 FD06 HA18 KA02  
LA12 LA16 LA19  
4C022 NA04  
4C055 AA06 BA01 CA01 DA01 DA42  
4J002 AB021 EA066 FD206 GP00